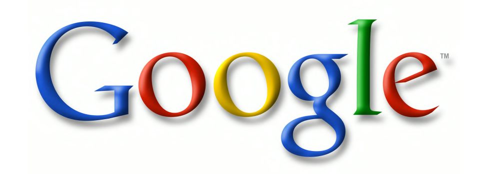
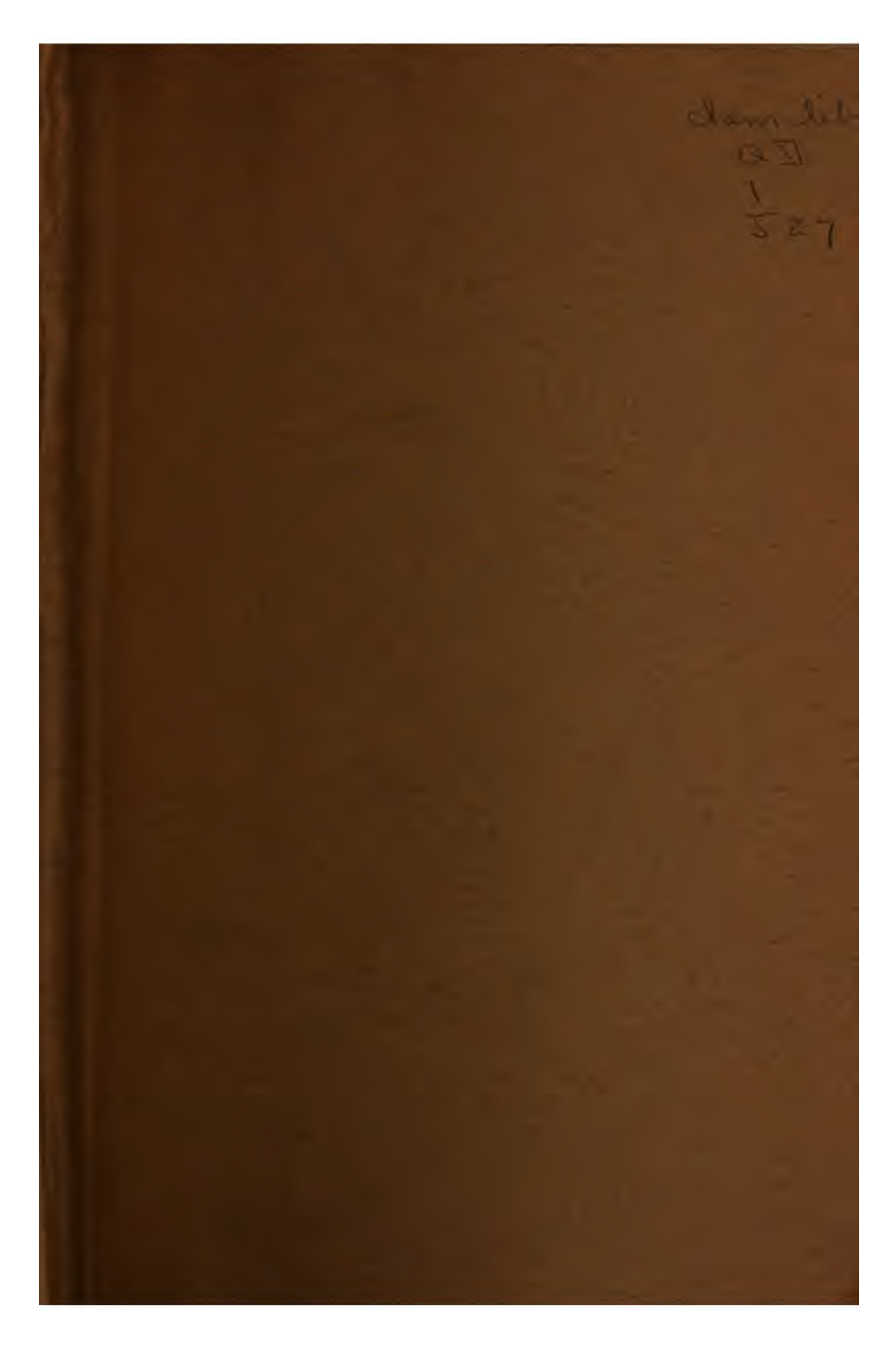
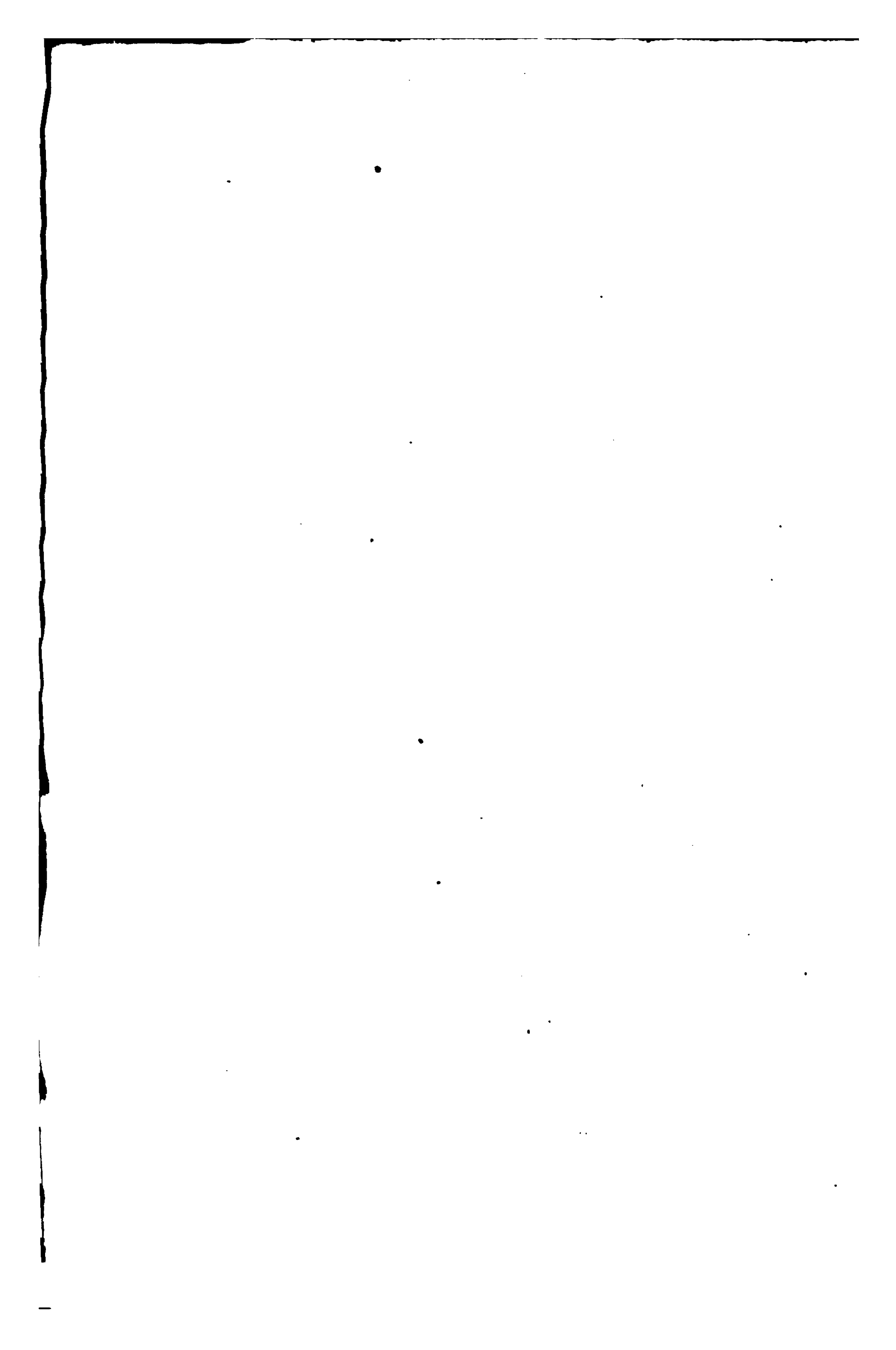



ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR







Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1877.



Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1879.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

C. Boettinger, C. Hell, H. Klinger, E. Ludwig,
A. Naumann, F. Nies, H. Salkowski, G. Schultz,
Zd. H. Skraup, W. Weyl, K. Zöppritz

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1877.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1879.

Vorrede.

Mit Beginn des neuen Jahrzehnts ist in den Kapiteln am Jahresbericht der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften folgende Anordnung getroffen:

I. *Allgemeine und physikalische Chemie.*

II. *Anorganische Chemie.*

III. *Organische Chemie* mit den folgenden Unterabtheilungen:

1) Allgemeines;
2) Cyanverbindungen;
3) Nitrile, Cyanamid und Verwandtes;
4) Urethane, Harnstoffe, Sulfoharnstoffe;
5) Harnsäure und Abkömmlinge;
6) Kohlenwasserstoffe der Fettreihe;
7) Aromatische Kohlenwasserstoffe;
8) Halogenverbindungen { α) der Fettreihe, β) der aromatischen Reihe;
9) Nitroverbindungen { α) der Fettreihe, β) der aromatischen Reihe;
10) Amidoverbindungen;
11) Diazo- und Azoverbindungen;
12) Alkohole der Fettreihe;
13) aromatische Alkohole;
14) Phenole;
15) Aldehyde { α) der Fettreihe, β) der aromatischen Reihe;
16) Ketone;
17) Campher und Verwandtes;
18) Chinone;
19) Säuren und Säureamide { α) der Fettreihe, β) der aromatischen Reihe;
20) Sulfosäuren { α) der Fettreihe, β) der aromatischen Reihe;
21) Organometallverbindungen;
22) Organische Phosphor- und Arsenverbindungen;
23) Alkaloïde;
24) Kohlenhydrate, Glycoside;
25) Eiweifskörper;
26) Pflanzenchemie;
27) Thierchemie;
28) Gährung und Fermente.

IV. *Analytische Chemie.*

V. *Technische Chemie.*

VI. *Mineralogie.* In der Anordnung der Mineralspecies wird für die Zukunft das Mineralsystem benutzt werden, welches der Zirkel'schen Bearbeitung der Elemente der Mineralogie von C. F. Naumann zu Grunde liegt. Als krystallographische Zeichen kommen ausschliefslich die Naumann'schen zur Verwendung; von den Axen wird — falls nicht ausdrücklich das Gegentheil betont ist — die zulaufende mit a, die vorüberstreichende mit b, die verticale mit c bezeichnet.

VII. *Chemische Geologie.*

Für den vorliegenden Bericht ist bearbeitet worden

die *Zusammenstellung der Literatur* von Prof. Naumann;

die *allgemeine und physikalische Chemie* von Prof. Naumann (Krystallkunde, allgemeine theoretisch-chemische und thermisch-chemische Untersuchungen) und Prof. Zöppritz (elektrisch-magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

die *anorganische Chemie* von Prof. Hell;

die *organische Chemie* von Dr. Schultz (Allgemeines, Cyanverbindungen, Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Nitroverbindungen und Alkohole der Fettreihe), Dr. Fittica (Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Nitroverbindungen und Alkohole der aromatischen Reihe, Phenole, Organometallverbindungen), Dr. Klinger (Nitrile, Cyanamid, Urethane, Harnstoffe, Harnsäure, Amido-, Diazo-, Azo-, organische Phosphor- und Arsenverbindungen), Prof. Salkowski (Aldehyde, Ketone, Campher, Chinone, Säuren und Säureamide der aromatischen Reihe, Sulfosäuren), Dr. Emmerling (Säuren der Fettreihe), Dr. Skraup (Alkaloïde, Kohlenhydrate, Gährung und Fermente), Prof. Ludwig (Eiweifskörper, Pflanzenchemie, Thierchemie);

die *analytische Chemie* von Dr. Boettinger;

die *technische Chemie* von Dr. Weyl;

die *Mineralogie* und *chemische Geologie* von Prof. Nies.

F. Fittica.

Aus der Reihe der Lebenden sind im Jahre 1877 folgende (deutsche) Chemiker ausgeschieden: Friedrich Ludwig Alphons Oppenheim (geb. 14. Febr. 1833, gest. 16. Sept. 1877); Franz Varrentrapp (geb. 29. Aug. 1815, gest. 1. März 1877) und A. Husemann (geb. 5. Sept. 1833, gest. 17. Juli 1877).

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Elektrisch-chemische Untersuchungen:

Anorganische Chemie.

Organische Chemie.

Alkohole der Fettreihe:

Aromatische Alkohole:

Phenole:

Aldehyde der Fettreihe:

Aromatische Aldehyde:

Ketone:

Campher und Verwandtes:

Chinone:

Aromatische Säuren:

Organometallverbindungen:

Organische Phosphor- und Arsenverbindungen:

Alkaloïde:

Kohlenhydrate; Glycoside:

Eiweifskörper:

Pflanzenchemie:

Thierchemie:

Gährung und Fermente:

Analytische Chemie.

Allgemeines:

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen:

Technische Chemie.

Explosive Körper, Zündmassen :

Thonwaaren; Glas :

Agriculturchemie, Dünger, Desinfection :

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle :

Fette, Harze, Theerproducte:

Pflanzen- und Thierfaser; Färberei:

Photographie und dergleichen:

Mineralogie.

Allgemeines: Reactionen, Löslichkeit, Einschlüsse, Topographie:

Elemente:

Einfache Sulfuride, Selenide, Telluride, Arsenide, Antimonide, Bismuthide, Sulfosalze:

Oxyde:

Haloïdsalze:

Borate; Carbonate; Carbonate mit Sulfaten:

Sulfate:

Phosphate; Arseniate; Vanadinate; Phosphate mit Sulfaten:

Silicate; Silicate mit Titanaten, Zirkoniaten, Niobaten, Vanadinaten:

Titanate; Titanate mit Niobaten; Tantalate; Niobate; Antimoniate:

Chemische Geologie.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Am. Acad. Proc. bedeutet : Proceedings of the American Academie of arts and sciences.

Am. Chemist „ : The American Chemist, edited by Chas. F. Chandler und W. H. Chandler. — New-York.

Anal. bedeutet : The Analyst, including the proceedings of the „society of public analysts“. — London.

Ann. Chem. Pharm. „ Liebig's Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. Chem. „ Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. chim. phys. „ Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.

Ann. min. „ Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.

Ann. Phys. „ Annalen der Physik und Chemie; neue Folge; unter Mitwirkung der physikalischen Gesellschaft in Berlin und insbesondere des Herrn H. Helmholtz herausgegeben von G. Wiedemann. — Leipzig.

Arch. néerland. „ Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.

Arch. Pharm. „ Archiv der Pharmacie, redigirt von E. Reichardt. — Halle a. S.

Ber. bedeutet : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Berg. Hütt. Ztg. „ Berg- und Hüttenmännische Zeitung, red. von Br. Kerl und Fr. Wimmer. — Leipzig.

Berl. Acad. Ber. „ Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.

Bull. soc. chim. „ Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procés-verbal des séances, les mémoires présentés à la société et l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée; par MM. J. Bouis, P. T. Clève, G. Daremberg, Ph. de Clermont, P. P. Dehérain, Ch. Friedel, Ch. Girard, A. Henninger, F. de Lalande, F. Le Blanc, A. Riche, G. Salet, P. Schutzenberger, G. Vogt, E. Willm, A. Wurtz.

Chem. Centr. „ Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.

Chem. News bedeutet : Chemical News, edited by W. Crookes. — London.

Chem. Soc. J. „ The Journal of the Chemical Society of London. — London.

Compt. rend. „ Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.

Dingl. pol. J. „ Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler, später von J. Zeman u. F. Fischer. — Augsburg.

Gazz. chim. ital. „ Gazzetta chimica italiana. — Palermo.

Jahrb. geol. Reichsanst. bedeutet : Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. —, Wien.

Jahrb. Min. bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.

JB. f. bedeutet : Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Unter Mitwirkung von C. Boettinger, C. Hell, H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies, H. Salkowski, G. Schulz, Zd. H. Skraup, W. Weyl, K. Zöppritz, herausgegeben von F. Fittica. — Giefsen.

Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.

J. pr. Chem. bedeutet : Journal für praktische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig.

Landw. Vers. Stat. bedeutet : Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen. Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft. Unter Mitwirkung sämmtlicher deutschen Versuchs-Stationen herausgegeben von Friedrich Nobbe. — Berlin.

Leipz. naturf. Ges. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der naturforschenden Gesellschaft zu Leipzig.

Lond. geol. soc. Q. J. bedeutet : The Quarterly Journal of the Geological Society. — London.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

Min. Mitth. bedeutet : Mineralogische Mittheilungen von G. Tschermak. — Wien.

Monit. scientif. bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.

N. Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période. — Genève.

N. Jahrb. Pharm. „ Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer; herausgegeben von F. Vorwerk. — Speyer.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.

N. Rep. Pharm. bedeutet : Neues Repertorium für Pharmacie; von L. A. Buchner. — München.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, W. Thomson and W. Francis. — London.

Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Peltz.

Sill. Am. J. „ The American Journal of Science and Arts; J. D. Dana and B. Silliman. — Newhaven.

Verh. geol. Reichsanst. bedeutet : Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet : Vierteljahrsschr. für praktische Pharmacie; herausgegeben von G. C. Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Württemb. Jahresh. „ Württembergische naturwissenschaftliche Jahreshefte. Herausgegeben von H. v. Fehling, O. Fraas, F. v. Kraufs, P. v. Zech. — Stuttgart.

Zeitschr. anal. Chem. bedeutet : Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitschr. geol. Ges. „ Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. — Berlin.

Zeitschr. Kryst. „ Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen des In- und Auslandes herausgegeben von P. Groth. — Leipzig.

Zeitschr. physiol. Chem. „ Zeitschrift für physiologische Chemie, herausgegeben von F. Hoppe-Seyler. — Strafsburg.

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, dafs von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

Corresp.	bedeutet	Correspondenz
corr.	„	corrigirt
red.	„	reducirt
Gew.	„	Gewicht
resp.	„	respective
Thl.	„	Theil
spec.	„	specifisch.

In diesem Jahresbericht bedeuten die Symbole der Elemente die nachverzeichneten *Atomgewichte* *) :

Aluminium	Al=27,4	Jod	J=127	Sauerstoff	O=16
Antimon	Sb=120	Kalium	K=39	Schwefel	S=32
Arsen	As=75	Kobalt	Co=59	Selen	Se=79,4
Baryum	Ba=137,1	Kohlenstoff	C=12	Silber	Ag=108
Beryllium	Be=13,8 [1])	Kupfer	Cu=63,5	Silicium	Si=28
Blei	Pb=207	Lanthan	La=139 [6])	Stickstoff	N=14
Bor	Bo=11	Lithium	Li=7	Strontium	Sr=87,6
Brom	Br=80	Magnesium	Mg=24	Tantal	Ta=182
Cadmium	Cd=112	Mangan	Mn=55	Tellur	Te=128
Cäsium	Cs=133	Molybdän	Mo=96	Thallium	Tl=204
Calcium	Ca=40	Natrium	Na=23	Thorium	Th=231
Cer	Ce=138 [2])	Nickel	Ni=59	Titan	Ti=50
Chlor	Cl=35,5	Niob	Nb=94	Uran	Ur=180
Chrom	Cr=52	Osmium	Os=199	Vanadium	V=51,3
Didym	Di=145 [3])	Palladium	Pd=106	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=56	Phosphor	P=31	Wismuth	Bi=210
Erbium	Er=170 [4])	Platin	Pt=197	Wolfram	Wo=184
Fluor	Fl=19	Quecksilber	Hg=200	Yttrium	Y=91 [7])
Gallium	Gl=70	Rhodium	Rh=104	Zink	Zn=65
Gold	Au=197	Rubidium	Rb=85,4	Zinn	Sn=118
Indium	In=113,4 [5])	Ruthenium	Ru=104	Zirkonium	Zr=90
Iridium	Ir=198				

*) Nach Mittheilung von Prof. Naumann.

1) Beryllerde = Be_2O_3. — 2) Ceriumoxyde = Ce_2O_3 und CeO_2. — 3) Didimoxyd = Di_2O_3. — 4) Erbiumoxyd = Er_2O_3. — 5) Indiumoxyd = In_2O_3. — 6) Lanthanoxyd = La_2O_3. — 7) Yttererde = Y_2O_3.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Für die Bezeichnung der **Maafse** und **Gewichte** sind diejenigen Abkürzungen gebraucht, welche nach Beschlufs des Bundesraths durch Bekanntmachung im Reichsanzeiger vom 13. December 1877 zur Einführung für den amtlichen Verkehr, sowie den Unterricht in den öffentlichen Lehranstalten den Bundesregierungen unterbreitet sind. Dieselben unterscheiden sich von den bisher im Jahresbericht üblichen nur wenig; es sind die folgenden:

A. Längenmaafse:

Kilometer	km
Meter	m
Centimeter	cm
Millimeter	mm.

B. Flächenmaafse:

Quadratkilometer	qkm
Hectar	ha
Aar	a
Quadratmeter	qm
Quadratcentimeter	qcm
Quadratmillimeter	qmm.

C. Körpermaafse:

Kubikmeter	cbm
Hectoliter	hl
Liter	l
Kubikcentimeter	ccm
Kubikmillimeter	cmm.

D. Gewichte:

Tonne	t
Kilogramm	kg
Gramm	g
Milligramm	mg.

E. Sonstige Maafseinheiten:

Meterkilogramm	mkg
Atmosphäre	atm
Calorie oder Wärmeeinheit	cal
Procent	Proc.
Promille	Prom.

Berichtigungen.

Register zu den Jahresberichten 1857 bis 1866 :

S. 30 rechts Z. 11 v. o. ist einzuschalten : **18** : Aethylsulfinverbindungen und Verwandtes 476.

Im JB. f. 1865 :

S. 954 links Z. 15 v. u. ist einzuschalten : Cahours (A.), Aethylsulfinverbindungen und Verwandtes 476.

Register zu den Jahresberichten 1867 bis 1876 :

S. 26 rechts Z. 18 v. o. schalte hinter (O.) ein : **75** :

S. 31 links Z. 18 v. u. statt Stahl- lies Strahl-.

S. 44 links Z. 21 v. o. statt Piro lies Tiro.

S. 64 rechts Z. 25 v. o. schalte ein : secundärer Aethylbenzolalkohol 462.

S. 73 rechts Z. 24 v. o. statt 1299 lies 1199.

S. 82 rechts, zwischen Z. 11 und 10 v. o. schalte ein : **74** : Eklogit 1299.

S. 105 rechts Z. 26 v. u. statt Aricin = Cusconin lies Aricin neben Cusconin.

S. 116 rechts Z. 10 v. u. statt Mycothanatom lies Mycothanaton.

S. 207 rechts Z. 8 v. u. statt 925 lies 1212.

Im JB. f. 1871 :

S. 602 Z. 6 v. o. statt Dibrombezoësäure lies Dibrombenzoësäure.

S. 643 Z. 12 v. o. statt 3,97 lies 3,87.

Im JB. f. 1872 :

S. 1218 rechts Z. 19 v. u. statt Isobutylalkol lies Isobutylalko-.

Im JB. f. 1873 :

S. 703 Z. 12 v. o. statt Lesemann lies Sesemann.

S. 1262 rechts Z. 15 v. o. statt Diphenylmethan lies Diphenylenmethan.

Im JB. f. 1874 :

S. 177 Anm. (3) statt 1873 lies 1872.

S. 1361 rechts Z. 12 v. u. fehlt zu Gerichten (E. v.) : Eklogit 1299.

S. 1374 rechts Z. 7 v. u. statt 925 lies 1212.

S. 1386 rechts Z. 19 v. u. statt Angustarinde lies Angusturarinde.

S. 1396 rechts Z. 4 v. o. statt diastasisches lies diastatisches.

Im JB. f. 1875 :

S. IX vor Z. 7 v. u. ist einzuschalten : optisch-chemische Untersuchungen.

S. 713 Z. 13 v. o. statt Kretschmar lies Kretzschmar.

S. 1320 links Z. 6 v. o. statt 1301 lies 1307.

S. 1338 links Z. 22 v. o. statt Kretschmar lies Kretzschmar.

S. 1349 links Z. 3 v. u. statt 607 lies 667.

S. 1380 links Z. 15 v. o. statt Mikrolin lies Mikroklin.

S. 1384 rechts Z. 13 v. o. statt Orcin : Const. 690, Best. 975 lies Orceïn : Const. 690; Orcin : Best. 975.

Im JB. f. 1876 :

S. XIX vor Z. 16 v. u. ist einzuschalten : Ketone.

S. 429 Z. 14 v. u. statt Zagoumeny lies Zagoumenny.

S. 463 Anm. (1) statt 1876, 851 lies 1876, **1**, 851.

S. 476 Z. 6 v. o. statt $CO\langle{}^{O-CH-CH_3}_{O-CH-CH_3}$ (mit Bindung zwischen den CH) lies $CO\langle{}^{O-CH-CCl_3}_{O-CH-CCl_3}$ (mit Bindung zwischen den CH).

S. 490 Anm. (2) statt 491 lies 419.

S. 655 Z. 1 v. o. statt H. Limpricht lies G. Heinzelmann.

S. 749 Z. 12 v. u. statt Kretschmar lies Kretzschmar.

S. 825 bis 827 Marginaltitel statt Aricin = Cusconin lies Aricin neben Cusconin.
S. 1038 Z. 7 v. u. statt Sachse lies Sachsse.
S. 1335 Z. 21 v. u. statt Aricin = lies Aricin neben.
S. 1337 links Z. 1 v. o. statt Jacobson (O.) : Kohlensäure im Meerwasser 214; Mesitylen und Pseucumol, Derivate 392 lies : Jacobsen (O.), Mesitylen und Pseudocumol, Derivate 392. Jacobson (O.), Kohlensäure im Meerwasser 214.
S. 1339 links Z. 9 v. o. statt Kretschmar lies Kretzschmar.
S. 1342 rechts Z. 14 v. o. und S. 1344 rechts Z. 19 v. o. statt Northon lies Norton.
S. 1345 links Z. 10 v. u. statt pylisobutylbenzol lies pylisopropylbenzol.
S. 1348 rechts Z. 17 v. o. statt Sachse lies Sachsse.
S. 1356 rechts Z. 3 v. u. statt Zulkowski lies Zulkowsky.
S. 1356 links Z. 6 v. u. statt Zagoumeny lies Zagoumenny.
S. 1362 links Z. 20 v. u. statt Identität mit lies Vork. neben.
S. 1368 rechts Z. 6 v. u. statt Identität mit lies Vork. neben.
S. 1386 links Z. 22 v. o. statt Mikrolin lies Mikroklin.

Im JB. f. 1877 :

S. 52 Z. 6 v. o. statt C. Schultz lies G. Schultz.
S. 108 Marginaltitel statt Borsäure lies Bromsäure.
S. 118 Z. 13 v. o. statt der lies des.
S. 135 Z. 4 v. u. Spalte 3 statt (SO_4) lies $(SO_4)_2$.
S. 201 Z. 6 v. u. statt eine lies einen.
S. 244 Marginaltitel statt Calciumhyposulfit lies Calciumhyposulfat.
S. 272 Z. 10 v. u. statt Carnelly lies Carnelley.
S. 279 Z. 4 v. u. statt Cloiseaux lies Cloizeaux.
S. 299 Z. 2 v. o. statt 38,85° lies — 38,85°.
S. 315 Z. 14 v. o. statt *Triäthylselenchorid* lies *Triäthylselenchlorid*.
S. 355 Z. 7 v. o. statt Carbrmide lies Carbamide.
S. 375 Z. 3 v. u. statt Misitylen lies Mesitylen.
S. 448 Marginaltitel statt Sulfurylchlorid und Amine gegen lies Amine gegen Sulfurylchlorid und.
S. 463 Marginaltitel lies Amine statt Amide.
S. 494 Anm. (3) statt 335 lies 685.
S. 504 Z. 5 v. u. statt Metadiäthylamidozbenzoësäure lies Metadiäthylamidobenzoësäure.
S. 504 Z. 8 v. u. statt Saffranin lies Safranin.
S. 508 Z. 2 v. o. statt Saffranin lies Safranin.
S. 536 Z. 2 v. o. statt frühres lies früher.
S. 568 Z 5 v. o. statt isoxylolsulfosaures lies isomonochlorxylolsulfosaures.
S. 572 Z. 19 v. u. statt Dinitrosoresorcin lies Dinitrosoorcin.
S. 575 Z. 11 v. u. statt Mendelson lies Mendelsohn.
S. 673 Anm. (1) ist falsch.
S. 711 Anm. (2) statt f. 1875, 540 lies f. 1875, 535 und statt f. 1876, 535 lies f. 1876, 540.
S. 742 Z. 16 v. o. statt als lies aus.
S. 743 Z. 2 v. u. statt COC_6H lies COC_6H_5.
S. 886 u. 887 Marginaltitel statt Cinchoninsalze lies Cinchonidinsalze.
S. 891 Z. 9 v. o. statt Caillot lies Caillol.
S. 991 Z. 6 v. u. statt Drosdorff lies Drosdoff.
S. 1014 Z. 13 v. u. statt Ammericanus lies Americanus.
S. 1104 Marginaltitel statt aus lies von.
S. 1191 Z. 13 v. u. statt Camachil lies Camichel.
S. 1208 Z. 1 v. u. statt N. Gayon lies U. Gayon.
S. 1243 Z. 10 v. o statt Dipierre lies Depierre.
S. 1271 Z. 17 v. u. statt Erperimente lies Experimente.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

Th. Liebisch (1) hat einen Beitrag geliefert zur *analytisch-geometrischen Behandlung der Krystallographie*, welche die einfachste und natürlichste unter allen Methoden ist. Fr. Naumann definirte die Krystallflächen und folglich auch ihre Erzeugnisse, die Zonenaxen, als Punktgebilde und legte demgemäfs Seiner Darstellung die Gleichung einer Krystallfläche in Punktcoordinaten zu Grunde. Da thatsächlich von der Ermittelung der Lage einer Krystallfläche vermittelst Fixirung der sie bestimmenden Punkte keine Anwendung gemacht wird, so ist die Einführung von Punktcoordinaten in die geometrische Betrachtung der Krystalle nicht nothwendig. Es scheint daher der Versuch nicht überflüssig, von zweckmäfsigeren Coordinaten auszugehen. Nach dem Zonengesetz von Chr. S. Weifs werden alle an einem Krystall möglichen Flächen durch die Zonenaxen des Krystalls bestimmt, und zwar bestimmen zwei Zonenaxen eine Krystallfläche, durch den Schnitt zweier Flächen entsteht eine Zonenaxe. Setzt man der Deduction der Krystallflächen und der Zonenaxen aus einander keine Grenze, so reprä-

(1) Zeitschr. Kryst. **1**, 132 bei 154; im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 525.

sentirt jeder der beiden auf diese Weise erzeugten, aus gleichartigen Elementen bestehenden Complexe eine zweifach ausgedehnte Mannigfaltigkeit. Da nur die Richtung, nicht die absolute Lage der Krystallflächen und der Zonenaxen bestimmt ist, so kann man sich den Complex der Krystallflächen als ein Ebenenbündel vorstellen, dessen Schnittgeraden dem Complex der Zonenaxen entsprechen. Jede Fläche erscheint als Träger eines Büschels von Zonenaxen, jede Zonenaxe als Träger eines Büschels von Flächen. Diese in dem Zonengesetze enthaltene Beziehung zwischen Krystallflächen und Zonenaxen kann durch den Satz ausgedrückt werden: Die an einem Krystall möglichen zweifachen Mannigfaltigkeiten der Flächen und der Zonenaxen stehen sich dualistisch gegenüber. Die Auffassung, der zu Folge die Krystallflächen als Punktgebilde betrachtet wurden, führte unvermeidlich zu dem Uebelstande, dafs der zwischen Krystallflächen und Zonenaxen herrschende Dualismus eines vollkommen entsprechenden analytischen Ausdrucks entbehrte. Eine Krystallfläche wurde durch eine Gleichung dargestellt, eine Zonenaxe erforderte zwei Gleichungen. Eine derartige Unsymmetrie der analytischen Ausdrücke für Flächen und Zonenaxen ist aber nicht naturgemäfs. Aus dieser Erwägung fliefst für eine analytisch-geometrische Behandlung der Krystallographie die Forderung, *Krystallflächen und Zonenaxen als selbständige Elemente einzuführen und die Gleichung einer Fläche in Zonenaxencoordinaten, die Gleichung einer Zonenaxe in Flächencoordinaten zu Grunde zu legen.* Dem zwischen diesen Gebilden bestehenden Dualismus wird eine genau entsprechende Darstellung zu Theil, wenn mit Hülfe passend gewählter Flächencoordinaten μ_1, μ_2, μ_3 und Zonenaxencoordinaten ξ_1, ξ_2, ξ_3 eine in den μ_i, ξ_i ($i = 1, 2, 3$) symmetrische lineare Gleichung $\mu_1\xi_1 + \mu_2\xi_2 + \mu_3\xi_3 = 0$ aufgestellt wird, welche, je nachdem man das eine oder das andere in ihr auftretende Gröfsensystem als constant betrachtet, die allgemeine Gleichung einer Fläche oder einer Zonenaxe darstellt und welche erfüllt sein mufs, wenn die Fläche μ die Zonenaxe ξ enthalten soll. Liebisch legt nun dar, in wie naher Beziehung diese Coordinaten zu den

Parametern und den Indices stehen, so dafs die Vortheile einer analytischen Entwicklung der geometrischen Verhältnisse der Krystalle nicht an die Einführung der dem vorliegenden Gegenstand fremden Punktcoordinaten gebunden erscheinen. — Liebisch (1) behandelt in einer Fortsetzung die *Zwillingskrystalle* und untersucht insbesondere die Einschränkungen, welche der Fr. Naumann'sche (2) Satz, dafs die Zwillingsaxe allgemein eine krystallograph reelle Linie, also entweder eine der Axen der Krystallreihe, oder eine Kante, oder eine Flächennormale irgend einer ihrer Gestalten sei, zu erleiden hat. Aus den Untersuchungen über die Zwillinge asymmetrischer Krystalle geht hervor, dafs die Angabe der Drehungsaxe in die Fassung des allgemeinen Gesetzes der Zwillingsbildung aufzunehmen ist, welches demnach, auf alle beobachteten Fälle erweitert, lauten würde : Zwei Individuen einer Krystallgattung bilden einen Zwilling, wenn sie derart verbunden sind, dafs sie durch eine Drehung des einen Individuums um 180° um eine gewisse, hinsichtlich ihrer Lage zu möglichen Flächen und Kanten der Krystallgattung bestimmbare Linie in parallele Stellung gebracht werden können. Für die nähere Bestimmung der Zwillingsebene und der Zwillingsaxe sind nun theoretisch vier Möglichkeiten vorhanden, deren Vorkommen in der Natur durch die vorliegenden Beobachtungen bestätigt wird : 1) Zwillingsebene und Zwillingsaxe besitzen rationale Indices; 2) die Zwillingsebene besitzt rationale Indices, die Zwillingsaxe nicht; 3) die Zwillingsaxe besitzt rationale Indices, die Zwillingsebene nicht; 4) weder die Zillingsebene noch die Zwillingsaxe besitzt rationale Indices. Hiernach wird nun untersucht, wenn der Fall 1), auf welchen sich für orthoëdrische Formen der angeführte Naumann'sche Satz bezieht, eintritt, wodurch zugleich dessen Einschränkungen ersichtlich werden.

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 74 bis 90. — (2) Fr. Naumann, Lehrb. der reinen und angewandten Krystallographie, 1830, 2, 202. Der Satz ist wiederholt in : A. Schrauf, Physikal. Min. 1866, 1, 185, und in : E. S. Dana, Text Book of Mineralogy, 1877, 89.

O. Lehmann (1) hat eine umfassende Arbeit über das *Wachsthum der Krystalle* mitgetheilt. Die Umstände, unter welchen sich eine Substanz krystallinisch ausscheidet, sind anscheinend sehr mannigfaltige; in der That führen sie sich indefs auf die folgenden Fälle zurück: 1) Ausfällung durch Entziehung des Lösungsmittels; 2) Ausfällung durch chemische Reagentien; 3) Erstarren der geschmolzenen Masse; 4) Condensation des Dampfs; 5) Umwandlung fester physikalisch isomerer Modificationen; 6) elektrolytische Ausscheidung. Von diesen sechs Fällen sind eigentlich die vier ersten nicht wesentlich verschieden, denn die *Ausfällung durch chemische Reagentien* geschieht nur dann krystallinisch, wenn der betreffende Niederschlag in einer der zusammengebrachten Flüssigkeiten etwas löslich ist. Die meisten chemischen Niederschläge erweisen sich daher, mikroskopisch untersucht, amorph oder kryptokrystallinisch, andere wieder zeigen verschiedene Beschaffenheit je nach der Art und Weise ihrer Entstehung. Chlorsilber z. B., welches durch Zusammenbringen von salpeters. Silber-Ammoniak und Salzsäure schön krystallinisch ausfällt, läfst sich durch Vermischen von salpeters. Silber mit Chlorcalcium nur als anscheinend amorpher Niederschlag erhalten. Substanzen, welche in den angewandten Flüssigkeiten unlöslich sind, fallen gänzlich amorph aus, z. B. Schwefelmetalle. Es ist hieraus zu schliefsen, dafs die Bildung krystallinischer Niederschläge auf chemischem Wege darauf beruht, dafs die neugebildete Substanz sich erst in dem einen Reagens löst und dann allmählich bei fortschreitender Zerstörung desselben ausfällt, wie jede gelöste krystallisirbare Substanz bei Entziehung des Lösungsmittels. Dafs sich ferner die Krystallbildung beim *Erstarren geschmolzener Massen* und bei der *Sublimation* ebenfalls auf den ersten Fall reducirt, wurde in einer anderen Abhandlung (2) näher begründet, woselbst wahrscheinlich gemacht wurde, dafs der feste, flüssige und gas-

(1) Zeitschr. Kryst. 1877, 1, 453 bis 496, nebst drei Tafeln mit etwa 100 Zeichnungen. — (2) Dieser Bericht S. 36 bis 38.

förmige Zustand eines Körpers verschiedene physikalisch isomere Modificationen desselben sind, von denen die feste mit der flüssigen und gasförmigen mischbar ist. Der Vorgang des Erstarrens und der Sublimation kommt also ebenfalls der Ausscheidung einer Substanz aus einer Lösung in Folge der Entziehung des Lösungsmittels gleich, insofern letzteres in diesem Falle durch fortschreitende Umwandlung zerstört wird. Im Folgenden werden deshalb diese vier Arten der Krystallbildung in dem bezeichneten Sinne als identisch betrachtet. Die Thatsache, daſs, wie sich zeigen wird, die Erscheinungen in allen vier Fällen durchaus analoge sind, mag diese Annahme noch bekräftigen. Die beiden unter 5) und 6) bezeichneten Fälle scheinen indeſs wesentlich verschieden von den betrachteten und wurden daher von der folgenden Untersuchung ausgeschlossen, deren Zweck sich demnach kurz dahin präcisiren läſst: „*Die Gesetze der Krystallisation gelöster Substanzen in Folge der Entziehung des Lösungsmittels aufzufinden und zu erklären.*“ Die zu besprechenden Erscheinungen können wohl am einfachsten in folgende drei Gruppen eingetheilt werden: 1) Bildung regelmäſsiger Krystalle. 2) Bildung von Krystallen mit unregelmäſsiger Form. 3) Bildung von Krystallen mit unregelmäſsiger Structur. Bis jetzt am meisten untersucht wurde der erste Fall. Namentlich suchte man aus den Annahmen der Molekulartheorie und unter Zugrundelegung eines bestimmten Princips der Krytallstructur die verschiedenen möglichen Arten der Krystallformen zu ermitteln und überhaupt die Bildung dieser regelmäſsigen Gestalten zu erklären. Lehmann ist hierauf nicht näher eingegangen, da es sich für Ihn vor Allem um Ermittelung der Bedingungen handelte, unter welchen die eine oder andere Art der Krystallbildung stattfindet und da natürlich die Umstände, welche der Bildung unregelmäſsiger Krystalle ungünstig sind, zur Bildung regelmäſsiger führen.

Derselbe betrachtet zunächst die *Anomalien der Form*. Die hierher gehörigen Krystallgebilde bezeichnet man gewöhnlich als Wachsthumsformen oder Krystallskelette. Ausführlich wurden dieselben hauptsächlich beim regulären System an den

Chloriden von Kalium, Natrium und Ammonium durch A. Knop (1) untersucht. Lehmann beschreibt die Methode der mikroskopischen Beobachtung (2), nach welcher Er Beispiele aus allen Systemen beschafft hat, nämlich durch Untersuchung folgender Körper : Salmiak, salpeters. Baryt, Chlorkalium, Chlorsilber, Phosphor, Kupferchlorür, salpeters. Ammoniak, Kupferchlorid-Chlorammonium, Campher, Kali-Natron-Ammoniak-Salpeter, Jod, rhombischer Kali- und Ammoniak-Salpeter, salpeters. Silber, übermangans. Kali, Ferridcyankalium, chlors. Kali, Eisenvitriol, Kupfervitriol. Aus den beobachteten Erscheinungen läfst sich folgendes Gesetz erkennen : Ist eine Substanz in einer Flüssigkeit gelöst und scheidet sich in Folge der Entziehung des Lösungsmittels in Krystallen aus, so nehmen diese eine um so unregelmäfsigere Form an, je rascher ihre Bildung vor sich geht, je zäher die Lösung und je schwieriger die Substanz selbst löslich ist. Statt dafs sich nämlich der Krystall, wie bei normalem Wachsthum, durch ebene Flächen begrenzt, die nirgends einspringende Winkel bilden, treten in diesem Falle die Ecken sehr bald weit über die übrige Masse hervor und zwar mit abnehmend beschleunigter Geschwindigkeit. Weiter setzen sich an die hierdurch entstandenen Aeste secundäre an, an diese wieder tertiäre u. s. f., so dafs nun der Krystall entweder nur von krummen Flächen begrenzt wird, oder von solchen ebenen, welche auch einspringende Winkel bilden. Die Structur bleibt hierbei durchaus regelmäfsig; denn stellt man die Bedingungen des normalen Wachsthums her, so füllen sich die Lücken bald wieder aus und es entsteht aus dem anfänglichen Krystallskelett ein vollkommen regelmäfsiger Krystall, der sich höchstens durch zufällig übrig gebliebene Höhlungen (Flüssigkeitseinschlüsse) von einem normal gewachsenen unterscheidet. Aendern sich die Umstände derart, dafs der Krystall seinen Habitus wechselt, so hat diefs immer auch eine Aenderung der Axen maximalsten Wachsthums zur Folge, in dem Sinne, dafs

(1) JB. f. 1867, 1. — (2) Vgl. diesen JB. S. 32.

stets die Stellen stärkster Zuschärfung Stellen intensivsten Wachsthums bleiben. Es stimmt dieses empirische Gesetz nicht nur mit all den zahlreichen Beobachtungen überein, sondern es gelang sogar nie eine Ausnahme davon zu erkennen, so dafs es wohl mit Recht als empirisches *Gesetz* hingestellt werden darf. Lehmann versucht nun dasselbe theoretisch abzuleiten. Zunächst zeigt Derselbe ausführlich, dafs die Erklärung der Aggregation der Globuliten — übersättigter Tröpfchen, wie sie schon Frankenheim beobachtet hatte, welche immer mehr und mehr von dem auch in ihnen enthaltenen Lösungsmittel abgeben und so allmählich zu festen isotropen Kügelchen erstarren — keineswegs die Annahme von mit polarer Attractionskraft begabten Krystallembryonen im Sinne von Vogelsang(1) und von Behrens(2) erfordert, so dafs diese wichtigste Stütze der Ansicht, es seien die Krystallskelette Producte einer polar vertheilten Attractionskraft, hinfällig wird. Immerhin konnte aber diese Ansicht selbst dennoch der Wirklichkeit entsprechen. Diefs scheint indefs aus folgendem Grunde höchst unwahrscheinlich. Sind nämlich die Stellen stärksten Wachsthums in der That die Stellen gröfster Anziehung, so wäre zu erwarten, dafs sie bei der Umkehrung des Vorganges, beim Auflösen der Krystalle, am wenigsten angegriffen würden. Allein diefs findet in Wirklichkeit durchaus nicht statt, sondern gerade das Gegentheil. Läfst man nämlich einen Krystall unter denselben Verhältnissen, unter welchen er beim Wachsen die Form eines Krystallskeletts annehmen würde, sich auflösen, so sieht man die Ecken am schnellsten sich auflösen und kurz vor dem völligen Verschwinden hat der Krystall fast immer die Form einer Kugel oder eines Ellipsoïds, letztere, wenn er ursprünglich nach einer oder zwei Dimensionen unverhältnifsmäfsig grofs ausgebildet war. Aus diesen Gründen schien es nöthig, die Ursache der betrachteten Erscheinung in etwas Anderem zu

(1) Die Krystalliten. Herausgegeben v. Ferd. Zirkel, Bonn 1875, S. 43. — (2) Die Krystalliten. Kiel 1874, S. 105.

suchen und Lehmann glaubt sie in den rings um den Krystall herrschenden Concentrationsverhältnissen gefunden zu haben: Ein Krystall, in eine gerade gesättigte Lösung der Substanz gebracht, kann nicht weiter wachsen, denn sonst würde die Lösung wieder verdünnt und der Zuwachs aufs neue entfernt. Nothwendig zur Krystallbildung ist also zunächst, dafs eine wenn auch noch so geringe Uebersättigung vorhanden sei. Denke man sich nun in einem Punkte einer solchen übersättigten Lösung einen Krystall entstehend, so wird zweierlei eintreten: durch das Wachsthum des Krystalls wird die Concentration in der Nähe gestört und zwar verringert, durch die Diffusion der Substanz in der Lösung wiederhergestellt, vergröfsert. Die Concentration in der Nähe des Krystalls ist also abhängig 1) von der Schnelligkeit des Wachsthums, 2) von der Stärke des Diffusionsstromes. Je gröfser erstere im Verhältnifs zur letzteren, um so beträchtlicher wird auch die Störung der Concentration ausfallen. Welcher Art diese Störung ist, läfst sich nun leicht folgendermafsen erkennen. Nimmt man zunächst den idealen Fall, in welchem der Krystall nur substanzentziehend wirkt, ohne sich gleichzeitig zu vergröfsern und die Diffusion das Entzogene immer wieder ersetzt, dann ist offenbar die Krystalloberfläche eine Niveaufläche, denn längs ihr herrscht die Concentration der Sättigung. Eine Kugel in einiger Entfernung von dieser um den Mittelpunkt des Krystalls beschrieben ist ebenfalls eine Niveaufläche, denn auf ihr ist die Concentration nicht mehr merklich verschieden von der der Flüssigkeit fern vom Krystall. Offenbar müssen sich nun, da sich ja die Concentration stetig ändert, auch die zwischen beiden liegenden Niveauflächen stetig ändern, also Uebergangsformen zwischen der Form des Krystalls und der Kugel sein, und, was namentlich wichtig, an den Stellen stärkster Zuschärfung müssen sie sich am dichtesten drängen, dort ist also das stärkste Gefälle der Concentration, mithin der stärkste Diffusionsstrom und in Folge dessen das intensivste Wachsthum. Geht man nun von diesem idealen Falle über zu dem wirklich stattfindenden, so wird man jedenfalls der Wirklichkeit sehr nahe kommen, wenn

man die näheren Umstände der Krystallisation im idealen Falle in sehr kurzen Intervallen in folgender Weise geändert denkt. Nachdem der Krystall unter den gegebenen Umständen während des ersten Intervalls gewachsen, werde nun plötzlich sein Volum um das des Aufgenommenen vergröfsert und zwar an jeder Stelle entsprechend der Menge der daselbst angelagerten Substanz. Ferner werde der Salzgehalt der Lösung um soviel vermindert, als die Diffusion in Wirklichkeit zu wenig geliefert hätte. Unter diesen geänderten Umständen wachse der Krystall nun bis zum Ende des zweiten Intervalls; alsdann werde wieder seine Gestalt und die Concentration der Lösung in derselben Weise wie zu Ende des ersten Zeitabschnittes geändert u. s. f. Es ist dann klar, dafs der Krystall am intensivsten wachsen mufs nach den Stellen stärkster Zuschärfung und zwar mit beschleunigter Geschwindigkeit, da ja durch das Wachsthum die Zuschärfung der Ecken immer mehr zunimmt. Endlich mufs die Beschleunigung eine abnehmende sein, denn durch die Abnahme der Concentration wird die Geschwindigkeit des Wachsthums verringert. Es läfst sich selbst der Fall denken, dafs die Concentration derart sinkt, dafs der Krystall kaum mehr merklich weiter wächst; dann wird auch sein Wachsthum wieder regelmäfsiger werden, es wird die sog. „Ergänzung" eintreten, und man wird defshalb bald überall regelmäfsige scharfe Kanten und Ecken hervortreten sehen. Im Weiteren wird sich der Krystall verhalten wie ein unregelmäfsiges Stück eines solchen, das dem langsamen Krystallisiren überlassen wurde, d. h. es werden sich allmählich immer mehr Lücken ausfüllen, bis schliefslich die vollkommen regelmäfsige Form erreicht ist. Es ist also hiermit dargethan, dafs ein Krystall bei hinreichender Schnelligkeit der Ausbildung und ungenügender Diffusion der Lösung sich mit abnehmend beschleunigter Geschwindigkeit am meisten nach den Richtungen stärkster Zuschärfung vergröfsern mufs; und da ferner die Schnelligkeit der Ausbildung durch rasches Verdampfen oder Abkühlen der Lösung unter Anwendung dünner Schichten gesteigert werden kann, die Diffusion aber durch Viscosität der Lösung und Schwerlöslichkeit der Substanz

vermindert wird, so ist hiermit das früher gefundene experimentelle Gesetz, wenigstens der Hauptsache nach, auch theoretisch erklärt. Daſs weiter das Wachsthum sich mit dem Krystallhabitus ändern muſs, ist aus der gegebenen Erklärung ohne Weiteres ersichtlich, und über die Bildung secundärer und tertiärer Aeste kann dieselbe leicht in folgender Weise Rechenschaft geben. Die krummen Begrenzungsflächen der einfachen Wachsthumsäste streben, wie dieſs ja allgemeine Eigenschaft der Krystalle ist, sich zu gesetzmäſsigen Krystallflächen zu ergänzen. Zunächst wird sich also in der Nähe der wachsenden Spitze, woselbst reichlicher Stoffzufluſs stattfindet, eine secundäre auf der Seitenfläche erheben, ähnlich wie jene einen Hof um sich bilden und in Folge dessen mit verstärkter Geschwindigkeit aus der Fläche hervortreten, einen secundären Ast bilden. Der primäre hat sich indeſs ebenfalls verlängert und auſserhalb des Hofes des ersteren wird sich nun ganz ebenso ein zweiter secundärer Ast ansetzen, bald darauf auſserhalb seines Hofes ein dritter u. s. w., so daſs sich während des Wachsthums des primären Astes seine Seitenflächen mit gleich abstehenden secundären bedecken, die natürlich anderen Wachsthumsästen parallel sein müssen. Ganz in ähnlicher Weise bedecken sich nun diese secundären mit tertiären u. s. f. Diese Erklärungsweise vermag also über sämmtliche beobachtete Erscheinungen hinreichend Aufschuſs zu geben und gewinnt dadurch groſse Wahrscheinlichkeit. Man könnte indeſs gegen dieselbe einwenden, daſs die zu Grunde gelegte Anschauung bezüglich der Concentration der Flüssigkeit rings um den Krystall vielleicht doch nicht der Wirklichkeit entspreche, daſs dort etwa die Flüssigkeit in Folge der Wirkung der Krystalloberfläche concentrirter sei und Aehnliches. Allein Lehmann weist nach, daſs der von der Theorie geforderte relativ substanzarme Hof rings um einen wachsenden Krystall in der That vorhanden ist und sich erkennen läſst: 1) an der Verschiedenheit der Färbung der Lösung in der Nähe des Krystalls; 2) an den Strömungen in Folge von Dichtedifferenzen; 3) an dem Aufhören des Wachsthums eines Krystalls in der Nähe eines andern; 4) an den in

der Nähe eines wachsenden Krystalls stattfindenden Dissociationserscheinungen; 5) an der Auflösung leichter löslicher Zustände des Körpers in der Nähe wachsender Krystalle; 6) an der Auflösung wasserhaltiger Verbindungen oder physikalisch isomerer Modificationen vor einem wachsenden Krystall einer anderen Verbindung resp. Modification; 7) an der Auflösung und chemischen Veränderung fremder Körper; 8) an der Verschiedenheit des Brechungsexponenten in der Nähe wachsender Krystalle; 9) an den Strömungen in Folge der Verschiedenheit der Capillarkräfte.

Nachdem Lehmann durch diese verschiedenartigen Nachweise die der Erklärungsweise zu Grunde liegende Annahme für hinreichend begründet erachtete, hat Er noch deren Consequenzen bezüglich der beiden anderen Fälle der Krystallbildung, nämlich derjenigen durch *Umwandlung physikalisch isomerer Modificationen* und derjenigen durch elektrolytische Ausfällung aufgesucht und durch Versuche geprüft. Sind nämlich die Krystallskelette nicht Folge maximaler Anziehung nach gewissen Richtungen, sondern maximalen Diffusionsstromes, so sind dieselben unmöglich beim Wachsen von Krystallen in festen Körpern, wo von Diffusionsströmungen natürlich nicht die Rede ist. Diefs ist in der That der Fall, wie sich ausnahmslos bei allen in der Arbeit über physikalische Isomerie (1) beschriebenen Körpern mit mehreren Modificationen beobachten läfst. Die Krystalle der stabileren Modification wachsen bei der Umwandlung in den meisten Fällen mit schönen ebenen Flächen, in anderen mit unregelmäfsigen weiter, welch' letztere Erscheinung wahrscheinlich bedingt ist durch die nicht vollkommene Homogeneïtät der Substanz, die vorhandenen Spannungen u. s. w. Bei *galvanischen Ausscheidungen von Metallen* müssen natürlich ebenfalls Wachsthumsformen auftreten, wie bei der Krystallisation von übersättigten Lösungen, da das bezüglich der Concentration der letzteren in der Nähe von wachsenden

(1) Dieser B. S. 40.

Krystallen Gesagte sich auch auf jenen Fall übertragen läfst in Bezug auf die Concentration des unzersetzten Salzes. Aufserdem kommt hier noch ein neuer Factor hinzu, welcher die Erscheinung begünstigt, insofern nämlich der meiste Stoffabsatz d. h. das schnellste Wachsthum des Krystalls an den Stellen stattfindet, an welchen das Gefälle des Potentials am gröfsten ist. Dafs diefs an den Ecken stattfindet, braucht nach dem Vorhergehenden keiner weiteren Erörterung; denn was von den Niveauflächen der Concentration bei Lösungen gesagt wurde, gilt ebenso bei denen des Potentials. Lehmann hat sich auch hiervon durch directe Versuche überzeugt, indem Er ein Modell des betreffenden Krystalls aus Metall, ein einem Zinnkrystall entsprechendes quadratisches Blättchen, als eine Elektrode in stark verdünnte gekochte Milch brachte. Die Fetttröpfchen der Milch dienten dann als nichtleitende Kügelchen, welche beim Durchleiten des (Inductions-) Stroms polare elektrische Ladung annahmen und sich, wie mit Hülfe des Mikroskops beobachtet wurde, in der Weise in perlschnurartigen Reihen gruppirten, dafs die Niveaulinien sich an den äufsersten Enden des Blättchens am dichtesten drängten. Dort müfste sich also im Falle eines wirklichen Zinnkrystalls, etwa in Lösung von Zinnchlorür, ein weitaus überwiegendes Wachsthum einstellen, und in der That wächst ein solcher in dieser Weise der andern Elektrode entgegen, was sich natürlich nicht mit der gleichen Vollkommenheit beobachten läfst, da gewöhnlich mehrere Krystalle auftreten und ihre Niveaulinien sich gegenseitig stören. Da also beim Wachsthum der galvanisch ausgeschiedenen Krystalle neben dem Einflufs der Concentration noch weiter der der Vertheilung der Intensität des elektrischen Stromes zur Wirkung kommt, so erhalten wir auch in solchen Fällen mit grofser Leichtigkeit Krystallskelette, während zur Bildung regelmäfsig begrenzter Krystalle nöthig ist, sehr schwache Ströme anzuwenden, um dadurch die Schnelligkeit der Ausbildung auf ein Minimum zu reduciren. Dafs Schnelligkeit des Wachsthums (Stromintensität), geringe Concentration (analog der Schwerlöslichkeit in den früher betrachteten Fällen), sowie Viscosität der Lösung des Elek-

trolyten ebenso die Bildung der Krystallskelette fördern müssen, wie dieſs beim Wachsen der Krystalle aus Lösungen der Fall war, ist ohne weiteres einleuchtend, da ja ihr Einfluſs auf die Niveauflächen der Concentration derselbe ist, wie in jenen früher behandelten Fällen, und bestätigte sich deſshalb auch bei allen Versuchen, die in dieser Hinsicht mit Lösungen von verschiedener Concentration und (durch Gummizusatz hervorgebrachter) Zähigkeit angestellt wurden. Die entwickelte Ansicht über das Wachsthum der Krystalle beruht also nicht nur auf einer experimentell begründeten Annahme, sondern sie vermag auch Rechenschaft zu geben über alle Erscheinungen der unregelmäſsigen Gestaltung der Krystalle bei normaler Structur, also namentlich über: 1) das abnehmend beschleunigte Wachsthum der Krystalle nach den Ecken, sowie die Bildung der secundären und tertiären Aeste, 2) die Aenderung der Wachsthumsrichtungen mit dem Krystallhabitus, 3) die Beförderung der Bildung von Krystallskeletten durch Schnelligkeit, Schwerlöslichkeit und Zähigkeit. Ferner stimmen auch ihre Consequenzen, nämlich: 1) das Verschwinden der sich auflösenden Krystalle als Kugeln, 2) das Nichtauftreten der Wachsthumsformen bei Umwandlung physikalisch isomerer Körper, 3) die Begünstigung der Bildung von Wachsthumsformen durch galvanische Ausfällung, durchaus mit der Erfahrung überein.

Lehmann untersucht hierauf die *Anomalien der Structur*. Ihr Auftreten wird durch die gleichen Umstände befördert, welche auch die Bildung von Krystallskeletten hervorrufen. Die verschiedenen Fälle von anomaler Structur eines Krystalls lassen sich in zwei Gruppen eintheilen: entweder ändert sich die Stellung der Moleküle continuirlich und es entsteht eine Krümmung, oder plötzlich und es entsteht eine Verzweigung; beide treten fast stets gleichzeitig mit einander auf. Zur Veranschaulichung der Erscheinung werden Beobachtungen an folgenden Körpern mitgetheilt: Isohydrobenzoïndiacetat, Chromchlorid mit Quecksilberchlorid, Hydrochinon, Kalidichromat, Wachs, Kupferchlorid, Nitrometachlornitrobenzol, salpeters. Silber, Natronsalpeter, Salpeter mit salpeters. Ammoniak, kohlens. Kali, Schwefel,

Paraffin, salpeters. Baryt, übermangans. Kali, Chlorzink mit Cadmiumchlorid, Chlorzink, Isohydrobenzoïndiacetat, Kupferchlorid mit Chlorzink, Gyps, Chlorblei, schwefels. Blei. Aus den beobachteten Erscheinungen läfst sich folgendes Gesetz erkennen: Bei immer mehr zunehmender Viscosität der Lösung und Schwerlöslichkeit der krystallisirenden Substanz stellt sich der Wirkung der Krystallisationskraft ein Hemmnifs entgegen, welches im Stande ist, mehr oder weniger die parallele Anlagerung der Moleküle zu hindern. Die Krystallisationskraft wirkt offenbar diesem Hindernifs entgegen; denn Krystalle, welche in Folge dieser äufseren Einflüsse, so lange sie noch sehr dünn waren, sich gekrümmt ausbildeten, strecken sich unter Spannungserscheinungen beim Dickerwerden wieder gerade. Anlässe zur Verzweigung geben manchmal beliebige fremde Körper, auf welche der Krystall aufstöfst. Dieselbe tritt gewöhnlich in der Weise ein, dafs die Stellen stärkster Zuschärfung sich pinselartig zerspalten, und in gleichem Sinne, wie in diesem Falle die einzelnen Zweige abgelenkt erscheinen, findet die Krümmung des Krystalls statt bei continuirlicher Structurstörung. Es erklärt sich dieser Einflufs des Lösungsmittels folgendermafsen: Im Falle zunehmender Viscosität ist ohne Weiteres ersichtlich, dafs wenn dieselbe einen derart hohen Grad erreicht, dafs die Flüssigkeit sich dem starren Zustand nähert, ein Punkt kommen mufs, wo die Moleküle nicht mehr im Stande sind sich zu einem Krystall zu vereinigen. Bevor dieser Punkt erreicht ist, werden zwar die Moleküle sich noch anlagern, aber weit schwerer als bei dünnflüssigen Lösungen; es mufs also die Uebersättigung bedeutend anwachsen, wie diefs auch thatsächlich der Fall ist. Gleiches gilt im Falle der Schwerlöslichkeit, denn die Verbreitung der krystallisirbaren Substanz in einer relativ grofsen Menge von Flüssigkeit mufs ebenfalls der Vereinigung der Moleküle ungünstig sein. Nun bedeutet aber Zunahme der Uebersättigung Zunahme der Wirkungssphäre des Krystalls, d. h. desjenigen Gebietes, in welchem die Krystallisationskraft, die ja als Molekularkraft mit der Entfernung rasch abnimmt, gegenüber der lösenden Kraft der Flüssigkeit noch merklich zur Wirkung kommt.

Aus je gröfserer Entfernung aber die Moleküle auf die Krystalloberfläche auftreffen, mit um so gröfserer Geschwindigkeit gelangen sie an, um so weniger werden sie Zeit finden, sich vor ihrem Anlegen den übrigen Molekülen parallel zu richten, und es ist demnach leicht begreiflich, dafs in solchen Fällen Gebilde von derart unregelmäfsiger Structur entstehen können und müssen, wie die wirklich beobachteten. Dafs weiter diese Anomalien der Structur gerade in der Weise ausfallen müssen wie die beschriebenen, läfst sich ebenfalls leicht einsehen. Es geht nämlich aus der Erscheinung der „Ergänzung der Krystalle" hervor, dafs die Richtungen stärkster Zuschärfung die Axen maximalster Attraction sind und es werden sich also die abgelenkten Moleküle derart stellen, dafs ihre Axen diesen möglichst parallel bleiben, was natürlich zu einer pinselförmigen Verzweigung des Krystalls nach diesen Richtungen führen mufs. Eine Krümmung nach der einen oder andern Seite kommt nun wahrscheinlich dann zu Stande, wenn der wachsende Krystall schiefe Endflächen besitzt und nur die eine oder andere davon sich ausbildet, so dafs eine Richtung der Ablenkung der sich ansetzenden Moleküle bevorzugt ist. In der That sieht man die Krümmung der Krystalle ebenso wechseln wie das Auftreten der einen oder anderen Endfläche. Ist ferner eine Krümmung vorhanden und wird der Krystall unter günstigere Wachsthumsbedingungen gebracht, so werden die neu hinzutretenden Moleküle suchen sich regelmäfsig anzulegen und werden dadurch auf der concaven Seite einen Druck, auf der convexen einen Zug ausüben, so dafs der Krystall sich wieder gerade strecken mufs, wie die Experimente dies zeigten. Verfolgt man endlich noch die Consequenz, die sich ergiebt, für den äufsersten Fall, nämlich für eine Steigerung der Schwerlöslichkeit zur Unlöslichkeit und der Viscosität zur Starrheit, so ist klar, dafs sich hier die Substanz im amorphen (besser structurlosen) Zustand ausscheiden mufs, indem sich ihre Moleküle einfach ohne jede Ordnung aneinanderlegen. In der That gelingt es auf diese zwei Arten und nur auf diese, einen Körper im amorphen Zustande zu erhalten, d. h. entweder, indem man die Substanz chemisch niederschlägt durch Reagen-

tien, in welchen dieselbe unlöslich ist, wobei der Niederschlag die Form eines beide Reagentien trennenden Häutchens annimmt (z. B. Schwefelmetalle durch Schwefelammonium gefällt), oder indem man die zähflüssige Lösung (geschmolzene Masse) rasch immer weiter concentrirt (abkühlt) bis zur Starrheit (z. B. Schwefelglobuliten, amorpher Schwefel). Da im letzteren Falle das Hemmnifs der Krystallisation hauptsächlich in der Unbeweglichkeit der Moleküle besteht, so läfst sich erwarten, dafs die Krystallisation herbeizuführen sei durch künstliche Bewegung der Masse, und in der That erscheinen, wenigstens bei nicht allzugrofser Starrheit, fast immer beim Drücken oder Ritzen Krystalle, die sich langsam vergröfsern und meist zu Sphärokrystallen ausbilden. Auch im Laufe längerer Zeit mag allmählich spontan eine derartige Entglasung eintreten, da wohl der Zufall einmal mehrere Moleküle derart nahe bringen mufs, dafs sie sich zu einem Krystall vereinigen, wofür die Erfahrung ebenfalls Beispiele bietet (Krystallisation des amorphen Schwefels). Hinsichtlich der Gröfse des Einflusses, den die Viscosität auf die Bildung der Krystalle ausübt, läfst sich a priori einsehen, dafs derselbe sehr verschieden sein mufs je nach der Intensität der Krystallisationskraft; es kann also sehr wohl die eine Substanz in einer Lösung bereits in Sphärokrystallen auftreten, während eine andere noch nahezu regelmäfsig darin krystallisirt, wie diefs in Wirklichkeit ziemlich häufig eintritt. So lange wir indefs kein Mittel haben, die Krystallisationskraft in ihren beiden Wirkungen als attractorische und richtende genau zu beurtheilen, läfst sich auch nicht zum voraus bestimmen, welcher Grad der Viscosität für die eine und andere Substanz zur Sphärolithenbildung erforderlich sein wird. Durch den hindernden Einflufs des Lösungsmittels wird auch die *Zwillingsbildung*, d. h. die Anlagerung der Moleküle in zwar gesetzmäfsiger, aber nicht paralleler Stellung, befördert. Diefs wird durch folgenden Versuch mit Chlorbaryum bestätigt. Setzt man der Lösung dieser Substanz, welche unter gewöhnlichen Umständen nur geringe Neigung zur Zwillingsbildung zeigt, Gummi als Verdickungsmittel zu, so erhält man schöne, baumartig verzweigte Krystalle mit um so zahlreiche-

ren und feineren Aestchen, je dickflüssiger die Lösung geworden und je rascher die Krystallisation erfolgt. Eine nähere Prüfung ergiebt, daſs immer die primären und secundären Aestchen in Zwillingsstellung zu einander stehen. Vielleicht tritt aus gleicher Ursache wie hier die Zwillingsbildung auch so sehr häufig auf bei den natürlich vorkommenden Krystallen, welche entweder an und für sich schwerlöslichen Substanzen angehören, oder aus verdickten Lösungen sich bildeten, während man bei der künstlichen Darstellung von Krystallen, wo es sich meist um weit leichter lösliche Stoffe handelt, so unverhältniſsmäſsig selten Zwillinge erhält. Der besprochene Einfluſs des Lösungsmittels auf die Krystallisationskraft ist wohl der wesentlichste Factor, der die anomalen Structurverhältnisse der schwerlöslichen oder in dickflüssigen Lösungen sich ausbildenden Krystalle veranlaſst. Auſser diesem scheinen indeſs in manchen Fällen noch zwei andere Ursachen einzuwirken, die eine herrührend von *capillaren Kräften*, die andere von der Krystallisationskraft fremder Substanzen. Mit den ersteren sind diejenigen Kräfte gemeint, welche eine dünne, zwischen einem wachsenden Krystall und einer festen Wand befindliche Schicht von Lösung stets wieder ergänzen, wie dieſs z. B. bei der bekannten Erscheinung der Efflorescenz der Fall ist. Ein sehr schönes Beispiel für die Störung der normalen Structur eines Krystalls durch die *Krystallisationskraft einer fremden Substanz* bietet das Kupferchlorid, welches sich aus der heiſs gesättigten Lösung eines Gemenges von Kupferchlorid mit Chlorkalium oder besser Chlorammonium beim Abkühlen in kreuzförmigen Gestalten ausscheidet, während es aus reiner wässeriger Lösung in schönen prismatischen Nadeln krystallisirt. Schon Frankenheim hat auf einen sehr eclatanten Fall dieser Art hingewiesen, indem Er zeigte, daſs Kalkspath in einer Lösung von Natronsalpeter weiter wächst, was sich besonders mikroskopisch sehr gut beobachten läſst. Auch die bekannten Erscheinungen des Ansetzens von Rutil an Eisenglanz, Kupferkies an Fahlerz, Natron- an Kalifeldspath u. s. w. sind wohl hierherzuzählen. Lehmann selbst hat weiter folgende Fälle beobachtet : Cadmiumchlorid und Chlorzink, Jod und Jod-

blei, Quecksilberchlorid mit Cadmiumchlorid, schwefels. Baryt (gewöhnliche Form mit tetragonalen Krystallen), Chlorkalium und Jod, Manganchlorid und Chlorkalium, Chromchlorid mit Quecksilberchlorid, wasserärmeres und wasserreicheres Kobaltchlorür, wasserfreies und wasserhaltiges Eisenchlorür, rhombisches salpeters. Ammoniak und Salmiak, rhomboëdrisches salpeters. Ammoniak und Salmiak, Kali- und Natronsalpeter mit Chlorkalium oder Chlornatrium.

Nach Des Cloizeaux (1) sind Quecksilberjodür HgJ und Quecksilberjodid HgJ_2 geometrisch *isomorph,* während dem Jodür eine positive, dem Jodid eine negative optische Axe zukommt. — Berthelot (2) schliefst hiernach auf die Unsicherheit der Anwendung des Isomorphismus zur Bestimmung der Anzahl der in einer Verbindung enthaltenen Atome und sonach der Atomgewichte (3).

A. Arzruni (4) hat durch die krystallographische Untersuchung einiger organischen Verbindungen die Belege für die *Morphotropie* (5) zu vermehren versucht. Die morphotropischen Beziehungen lassen sich am leichtesten an künstlich in Laboratorien dargestellten Verbindungen studiren. Aber gerade an diesen ist die grofse Verbreitung von Dimorphie und physikalischer Isomerie neuerdings von C. Bodewig (6) und O. Lehmann (7) nachgewiesen worden. Diese Umstände erschweren nun das Studium der krystallographischen Beziehungen chemisch verwandter Körper. Nur durch weitere Detailuntersuchungen und kritische Zusammenstellung bereits bekannten und neuen Materials kann man zur Feststellung der Gesetzmäfsigkeiten gelangen. Die krystallographischen Bestimmungen von Arzruni zeigen zum Theil Beziehungen, wie die bei den Derivaten des Benzols (8) und des Naphtalins (9) beobachteten;

(1) Compt. rend. 84, 1418. — (2) Compt. rend. 84, 1420. — (3) Vgl. Alex. Naumann, allgem. u. physikal. Chemie (Gmelin-Kraut's Handb. Bd. 1, Abth. 1) S. 55. — (4) Zeitschr. Kryst. 1, 434. — (5) P. Groth, JB. f. 1870, 1. — (6) JB. f. 1876, 2. — (7) Dieser JB. S. 11 und 31. — (8) Groth, JB. f. 1870, 2. — (9) C. Hintze, JB. f. 1873, 1.

andererseits stellt es sich heraus, dafs nicht überall, wo sich Beziehungen vermuthen liefsen, dieselben so einfacher Natur sind, um sich sofort kundzugeben. Die betreffenden Bestimmungen, welche sich auch auf vereinzelt stehende Verbindungen erstrecken, sind aufgeführt bei Bromnitrophenol, Dibromnitrophenol, Bromjodnitrophenol, Dinitrobromphenol; Citrabrombrenzweinsäure, Itabrombrenzweinsäure; Orthonitrobenzoësäure-Aethyläther, Metanitrobenzoësäure-Aethyläther, Paranitrobenzoësäure-Aethyläther; Paranitroacetanilid; Triphenylbenzol; Kohlenwasserstoff $C_{12}H_8$; Thiodiglycolamid; Selenodiglycolsäure; Succinylobernsteinsäure-Diäthylester; Triphenylamin; Zimmtsäure.

H. Baumhauer (1) fand die durch vorsichtiges *Aetzen* mit geschmolzenem Kalihydrat auf den Rhomboëderflächen des *Quarzes* erhaltenen Eindrücke, wie es der Natur trapezoëdrischer Flächen entspricht, nach rechts und links sowie nach oben und unten unsymmetrisch gestaltet und nicht nur auf +R und —R eines und desselben Krystalles verschieden, sondern auch bei rechten und linken Individuen in entgegengesetzter Lage. Derselbe sieht daher bei rechten Krystallen +R als rechtes positives und —R als linkes negatives Grenztrapezoëder an, und bei linken Krystallen +R als linkes positives und —R als rechtes negatives Grenztrapezoëder.

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen.

A. Ditte (2) giebt eine geschichtliche Darlegung der hauptsächlichsten Vorstellungen über die *Constitution der Materie*.

M. M. P. Muir (3) legt unter dem Titel „über chemische Classification“ die geschichtliche Entwicklung der *chemischen Theorie* dar.

(1) Ann. Phys. [2] **1**, 157. — (2) Ann. chim. phys. [5] **10**, 145 bis 161; Gazz. chim. ital. **7**, 298. — (3) Phil. Mag. [5] **4**, 81 bis 99; 187 bis 206; 257 bis 271.

H. Wurtz (1) theilt Seine Anschauungen über die Natur der *potentiellen chemischen Energie* mit in Form eines Briefes an J. Henry, welchem Er einen Auszug aus einer Abhandlung von G. Iles (2) vorausschickt.

F. Bellamy (3) erörtert die Definition der *Salze*.

C. Marignac (4) bemerkt in einem Aufsatz über die chemischen *Aequivalente* und die *Atomgewichte* als Grundlage eines *Bezeichnungssystems*, dafs die angenommenen Aequivalentgewichte für jeden Körper eine der Gewichtsmengen darstellen, welche fähig sind, sich mit anderen Aequivalenten zu verbinden, dafs also die Aequivalentgewichte ein rein auf Uebereinkommen beruhendes System bilden, welches sehr willkürlich ist und keinen Anspruch auf wissenschaftlichen Werth hat. Die Atomgewichte dagegen gründen sich gleichfalls auf die Verbindungsverhältnisse der Körper, werden aber gleichzeitig durch physikalische Eigenschaften der Elemente und der Verbindungen gestützt, so hauptsächlich durch die Dichten der Gase und Dämpfe, die specifischen Wärmen, den Isomorphismus, und sind nur insofern schwankend, als es sich um noch nicht genügend untersuchte Körper handelt, in welchem Falle auch die Aequivalentgewichte durch eingehendere Untersuchung Aenderungen zu erfahren pflegen. Einen hierauf an Marignac gerichteten Brief Berthelot's (5) beantwortet Marignac (6) hauptsächlich durch den Hinweis, dafs sich Berthelot allein auf chemische Betrachtungen stütze und die wichtige Rolle der physikalischen Eigenschaften für die fraglichen Bestimmungen nicht anerkenne (7).

(1) Am. Chemist 1877, **7**, 274. — (2) Popular Science Monthly, December 1876. — (3) Monit. scientif. [3] **7**, 115 bis 132. — (4) N. Arch. ph. nat. **59**, 233 bis 249; Monit. scientif. [3] **7**, 920. — (5) N. Arch. ph. nat. **60**, 342 bis 348; Monit. scientif. [3] **7**, 1254. — (6) N. Arch. ph. nat. **60**, 348 bis 350; Monit. scientif. [3] **7**, 1256. — (7) Die berührte Discussion geht grofsentheils über eine Erörterung der den Ausgangspunkt bildenden und in das Gebiet der Dissociation (siehe diesen JB. unter Dissociation) fallenden Thatsachen hinaus. Doch sollte die hartnäckige Opposition gegen die herrschend gewordenen Anschauungen nicht mit Stillschweigen übergangen werden wegen der hohen wissenschaftlichen Bedeutung und einflufsreichen Stellung ihrer

O. Petterson und G. Ehmann (1) haben das *Atomgewicht des Selens* zu 79,08 gefunden durch Reduction eines bekannten Gewichts wasserfreier seleniger Säure durch schweflige Säure und Wägung des reducirten Selens.

Nach W. Hampe (2) ist das *Atomgewicht des Kupfers* = 63,172.

C. Rammelsberg (3) hat für das *Atomgewicht des Molybdäns* durch Reduction der Säure in Wasserstoff zu Metall die Zahl 96,18 gefunden und deshalb weiterhin die Zahl 96 benutzt.

Bezüglich der Frage nach der *Werthigkeit des Stickstoffs* (4) haben A. Ladenburg und O. Struve (5) sowie A. Ladenburg (6) allein die Existenz zweier isomerer Körper mit den Formeln $N(C_2H_5)_3$, C_7H_7J und $N(C_2H_5)_2C_7H_7$, C_2H_5J behauptet, wegen des verschiedenen Verhaltens derselben bei der Destillation mit verdünnter Jodwasserstoffsäure. Während nämlich das Triäthylammoniumbenzyljodür sich bei dieser Reaction in die Componenten Triäthylamin und Benzyljodür spalte, zeige das isomere Diäthylbenzylaminäthylammoniumjodür keinerlei Zersetzung. Diefs würde für die *Dreiwerthigkeit* des Stickstoffs sprechen. — V. Meyer (7) bestreitet aber die angegebene Verschiedenheit (8).

A. Cayley (9) hat auch (10) die *Anzahl der einwerthigen Radicale* C_nH_{2n+1} bestimmt. Er findet 1 Methyl, 1 Aethyl, 2 Propyl, 4 Butyle, 8 Amyle, 17 Hexyle, 39 Heptyle, 89 Octyle,

[illegible] Ist doch der Stand der wieder einmal aufgegriffenen Streitfrage für die Entwicklung der Wissenschaft nicht gleichgiltig, wie auch aus einigen [illegible] Marignac's hervorgeht, dessen sonstige Ausführungen bezüglich [illegible] Aequivalente und Atomgewichte sich übrigens schon vielfach und zum Theil in eingehenderer Weise in Lehrbüchern vorfinden und wohl in erster [illegible] an einen Theil der französischen Chemiker gerichtet sind. *A. N.* — (1) Bull. soc. chim. [2] 27, 205. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1876, und Berichtigung daselbst 1877, 458. — (3) Ber. 1877, 1776. — (4) V. Meyer und [illegible], JB. f. 1876, 7; W. Lossen, JB. f. 1876, 8. — (5) Ber. 1877, [illegible] — (6) Ber. 1877, 561 und 1684. — (7) Ber. 1877, 309, 964, 1291. — (8) [illegible] siehe unter organischer Chemie. — (9) Phil. Mag. [5] 3, 34. — (10) JB. f. 1875, 9.

211 Nonyle, 507 Decyle, 1238 Undecyle, 3057 Dodecyle, 7638 Tridecyle.

F. D. Brown (1) giebt aus einer Arbeit über die *physikalischen Eigenschaften von Homologen und Isomeren* zunächst die *Dichte*, *Ausdehnung* und *Dampfspannung* von *Propyljodid* und *Isopropyljodid*. In der folgenden Tabelle sind die Dichten bei solchen Temperaturen verglichen, bei welchen die Dampfspannungen gleich sind.

Dampfspannung	Siedepunkt des normalen Propyljodids	Siedepunkt des Isopropyljodids	Dichte d. normalen Propyljodids	Dichte d. Isopropyljodids	Unterschied der Dichten
200 mm	62,87°	50,50°	1,66704	1,64590	0,02114
300	73,51	61,33	1,64493	1,62359	0,02134
400	81,95	69,70	1,62808	1,60646	0,02162
500	88,84	76,44	1,61446	1,59246	0,02200
600	94,70	82,11	1,60250	1,58068	0,02182
700	99,83	87,13	1,59221	1,57035	0,02186
760	102,68	89,86	1,58670	1,56497	0,02196.

Daher treffe die durch Kopp's (2) Untersuchungen als wahrscheinlich erschienene Beziehung zwischen Dampfspannung und Ausdehnung nicht zu, die Molekularvolume der beiden Isomeren bei entsprechenden Temperaturen sind ungleich. Isopropyljodid ist unbeständiger als das normale Jodid; seine Unbeständigkeit möge der gröſseren Geschwindigkeit seiner Moleküle zuzuschreiben sein; aus dieser gröſseren Geschwindigkeit würde ein gröſserer mittlerer Abstand zwischen den Molekülen folgen (3).

H. Kommrath (4) hat Seine (5) Betrachtungen über *chemische Verwandtschaftskraft* fortgesetzt.

Aug. Horstmann (6) zieht aus Versuchen über die *relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoff und Kohlenoxyd folgende Schlüsse* : Wenn man nach der Methode von Bunsen (7) Kohlenoxyd mit wachsenden Mengen von Knall-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 238 bis 247. — (2) JB. f. 1847 u. 1848, 65; f. 1850, 58. — (3) Vgl. Alex. Naumann, JB. f. 1874, 15. — (4) Ber. 1877, 742. — (5) JB. f. 1876, 9. — (6) Ann. Chem. **190**, 228 bis 256; im Ausz. Ber. 1877, 1626. — (7) JB. f. 1867, 39 ff.; f. 1853, 306.

gas mischt und verpufft, so entstehen Wasserdampf und Kohlensäure in stetig zunehmendem Verhältnifs. Wenn man nach der von E. v. Meyer (1) befolgten Methode ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserdampf mit wachsenden Mengen von Sauerstoff verpufft, so entstehen ebenfalls Wasserdampf und Kohlensäure in stetig veränderlichem Verhältnifs. Ist vor der Verbrennung schon Wasserdampf vorhanden, so verbrennt weniger Wasserstoff und mehr Kohlenoxyd als in demselben Gemisch trockener Gase; bei Gegenwart von Kohlensäure verbrennt mehr Wasserstoff und weniger Kohlenoxyd. Nun sind die Versuche Meyer's sämmtlich mit feuchten Gasen angestellt, wie Horstmann durch Privatmittheilung weifs, und geben dem entsprechend kleinere Werthe des Volumverhältnisses der Verbrennungsproducte ($H_2O : CO_2$). Bunsen's Versuche nähern sich den Horstmann'schen theils für feuchte, theils für trockene Gase. Der Schein einer sprungweisen Aenderung ist daher wahrscheinlich zufällig dadurch zu Stande gekommen, dafs in Folge verschiedener Versuchstemperaturen der Wasserdampfgehalt verschieden grofs war und vielleicht auch einige Versuche mit trockenem Gas angestellt wurden, worüber Bunsen leider nicht mehr die Notizen besitzt. — Bei den Versuchen mit Wasserstoff-Kohlenoxydgemengen ändert sich das Verhältnifs der Verbrennungsproducte in eigenthümlicher Weise. Mit steigender Sauerstoffmenge nimmt dasselbe anfangs zu, erreicht ein Maximum wenn etwa 30 bis 35 Proc. der brennbaren Gase verbrannt sind, und sinkt dann gleichmäfsig auf den Grenzwerth herab, den es erreichen mufs, wenn alles verbrannt ist, d. h. auf das Verhältnifs des Wasserstoffs zum Kohlenoxyd vor der Verbrennung. Das Verhältnifs des entstehenden Wasserdampfs zur entstehenden Kohlensäure ist gleich dem Verhältnifs des unverbrannten Wasserstoffs zum unverbrannten Kohlenoxyd multiplicirt mit einem Affinitätscoëfficienten, welcher von dem Verhältnifs der brennbaren Gase unabhängig ist, sich aber mit der

(1) JB. f. 1874, 49 ff.; f. 1876, 10.

relativen Menge des hinzugefügten Sauerstoffs ändert. Dieser Affinitätscoëfficient schwankte zwischen 4,0 und 6,4 etwa, wenn zwischen 20 bis 70 Proc. der brennbaren Gase verbrannt waren, mit einem Maximum bei 30 bis 40 Proc.; d. h. das Verhältniſs des Wasserdampfs zur Kohlensäure ergab sich 4,0 bis 6,4 mal so groſs als das Verhältniſs des Wasserstoffs zum Kohlenoxyd in dem unverbrannten Rückstand. Es verbrennt also stets relativ mehr Wasserstoff als Kohlenoxyd; die Verwandtschaft des Sauerstoffs ist gröſser zum Wasserstoff als zum Kohlenoxyd. Es sei daran erinnert, daſs nach Bunsen (1) im Wasserstoffknallgas die Entzündung sich etwa 30 mal schneller fortpflanzt als im Kohlenoxydknallgas, ein Unterschied in gleichem Sinne wie bei dem untersuchten Vorgang. Dagegen ist die entwickelte Wärme gröſser bei der Verbrennung des Kohlenoxyds als bei der des Wasserstoffs. Die Veränderlichkeit des Affinitätscoëfficienten ist dadurch bedingt, daſs mit der relativen Sauerstoffmenge die physikalischen Umstände sich ändern, unter welchen sich die Reaction vollzieht. Bei gleicher Sauerstoffmenge bleibt daher der Affinitätscoëfficient constant, nicht nur wenn man das Verhältniſs des Wasserstoffs zum Kohlenoxyd abändert, sondern auch wenn man den nicht verbrennenden Antheil der brennbaren Gase ganz oder theilweise durch ein indifferentes Gas mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften, wie z. B. Stickstoff, ersetzt, obgleich in beiden Fällen das Verhältniſs der unverbrannten Gase und der Verbrennungsproducte dem aufgestellten Gesetze gemäſs sich ändert. Zu den physikalischen Umständen, welche den Affinitätscoëfficienten beeinflussen, gehört in erster Linie die Verbrennungstemperatur und diejenigen mit der Sauerstoffmenge zusammenhängenden Eigenschaften, welche auf die Temperaturverhältnisse während der Reaction einwirken können. Leider sind in dieser Beziehung die angestellten Versuche so complicirt, daſs eine theoretische Untersuchung noch groſse Schwierigkeiten bietet.

(1) JB. f. 1867, 48.

Lothar Meyer (1) ist durch die vorbesprochene Mittheilung veranlafst worden, auch einige vor 10 Jahren angestellte, obwohl wenig zahlreiche und sehr lückenhafte, Beobachtungen über *unvollständige Verbrennung* zu veröffentlichen, weil sie vielleicht für die voraussichtlich noch bevorstehenden Besprechungen des fraglichen Gegenstandes benutzbar sein werden. Bei den 7 Versuchen von Loth. Meyer ist das Verhältnifs des entstandenen Wassers zur Kohlensäure in der Regel etwas gröfser als in den Bunsen'schen und etwas kleiner als in den Horstmann'schen. Die Abweichung von jenen sei wohl daraus zu erklären, dafs auch Er, wie Horstmann, die Gase trocknete; die andere sei vielleicht auf die Dimensionen der Eudiometer, die raschere oder langsamere Entzündung oder andere dergleichen äufsere Umstände zurückzuführen (2). Betrachte man die Beobachtungen im Zusammenhang mit den zahlreichen von Horstmann und den neuerdings von Bunsen (3) veröffentlichten Versuchen, so werde man auch in ihnen Beispiele der continuirlichen Aenderung des Verhältnisses H_2O : CO_2 erkennen.

Nach Troost und Hautefeuille (4) können sich zusammengesetzte Körper — Silberprotoxyd (5), Ozon (5), Platinprotochlorür (5) ebenso wie das Sesquichlorür, das Protochlorür und das Subfluorür des Siliciums (6) — bei einer viel höheren *Temperatur bilden*, als diejenige ist, welche ihre vollständige *Zersetzung* bedingt.

In Gemeinschaft mit Péan de Saint-Gilles hatte Berthelot (7) vor 16 Jahren Versuche über die *Aetherification* ausgeführt. Es wurden damals die verschiedenen Gemenge längere Zeit aufbewahrt, um die Grenzen der bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Reactionen festzustellen. Doch gestattete die aufserordentliche Langsamkeit der Vorgänge nicht,

(1) Ber. 1877, 2117. — (2) Vgl. E. v. Meyer, JB. f. 1874, 51. — (3) Gasometrische Methode, 2. Aufl., 351 ff. — (4) Compt. rend. 84, 946. — (5) Dieser Bericht unter unorgan. Chemie. — (6) JB. f. 1876, 217. — (7) JB. f. 1861, 591; f. 1862, 386.

damals die Grenzen zu erreichen. Berthelot (1) hat nun neuerlich dieselben Gemenge, welche meist in verschlossenen Röhren aufbewahrt worden waren, geprüft. Derselbe fand, dafs die Grenze der Aetherification zwischen *Essigsäure und Alkohol*, welche zu gleichen Aequivalenten gemischt waren, bei gewöhnlicher Temperatur nahezu die gleiche ist wie bei 100°, 200° und 260°. Eine 16 Jahre lang aufbewahrte Probe ergab nämlich an ätherificirter Säure 65,0 Proc., eine 15 Jahre lang aufbewahrte 65,4 Proc. Diese Zahlen stimmen mit dem Grenzwerthe 65,2 Proc. überein, welcher erhalten wurde, als man dasselbe Gemenge 10 Stunden lang auf 200° in einer geschlossenen Röhre erhitzte, deren nicht von Flüssigkeit erfüllter Raum so klein als möglich war. Nach 100 stündigem Erhitzen auf 260° waren 66,3 Proc., nach 150 stündigem auf 100° 65,0 Proc. gefunden worden. Alle diese Zahlen weichen kaum ab von der Grenze 66,5 Proc., welche bei der reciproken Reaction, bei der Zersetzung von neutralem Aether durch Wasser, erhalten wurde. Die Identität dieser beiden Grenzwerthe ist der einzige absolute Beweis dafür, dafs die Reaction ihre Schranke erreicht hatte. Bei Gegenwart von Wasser gelangt man zu dem gleichen Ergebnifs. Eine Mischung mit 4 Proc. überschüssigem Wasser zeigte nach 8 Jahren 63,8 Proc. ätherificirter Säure in Uebereinstimmung mit den Versuchen zwischen 150° und 200°. — Ein anderer Versuch mit einer Mischung von *Glycerin* und *Essigsäure* zu gleichen Aequivalenten, welche 1871 bereitet worden war, lieferte 1877 an ätherificirter Säure 71,0 Proc. — Für *Weinsäure und Alkohol* ergab eine Mischung von 28 Proc. Alkohol, 60,2 Proc. Wasser und 11,8 Proc. Weinsäure, welche 1865 für die in Gemeinschaft mit Fleurieu (2) ausgeführten Untersuchungen über die Weine bereitet worden war, 1877 einen Verlust von 32,2 Proc. ihres Säuretiters. Ein ursprünglich ausgeführtes 44 stündiges Erhitzen der Mischung auf

(1) Compt. rend. 85, 883; Chem. Centr. 1877, 828. — (2) JB. f. 1865, 695.

135° hatte einen Säureverlust von 32,5 Proc. ergeben. Also stets der nämliche Grenzwerth. Nach näherer Untersuchung der gebildeten Flüssigkeiten scheint auch das relative Verhältniſs von neutralem Aether und saurem Aether bei gewöhnlicher Temperatur und bei 135° das nämliche zu sein, 13 : 50 und 10 : 57. — In einer Mischung von *Alkohol und Valeriansäure* zu gleichen Aequivalenten von 1861 hatte sich Wasser in flüssiger Form am Boden abgeschieden und die ätherificirte Säure 81,7 Proc. erreicht, statt 65,8 bei 200°. Aber bei 200° ist das System gleichförmig in Folge der gegenseitigen Lösung seiner Bestandtheile, während sich bei gewöhnlicher Temperatur ein Theil des gebildeten Wassers, etwa $^2/_3$, der chemischen Einwirkung entzieht, in Folge dessen die Verbindung weiter fortschreitet.

M. M. P. Muir (1) hat den Einfluſs von *Zeit* und *Masse auf gewisse Reactionen,* bei welchen sich unlösliche Salze bilden, untersucht. Bei der Zersetzung zwischen Lösungen von Calciumchlorid und solchen von Kalium oder Natriumcarbonat findet der gröſsere Theil der chemischen Umwandlung während der ersten 5 Minuten statt, nachher nimmt die Umwandlung sehr viel an Schnelligkeit ab. Die relativen Massen der Salze sind von bedeutendem Einfluſs. Wenn das Alkalicarbonat viermal so viel beträgt als der Gleichung $CaCl_2 + M_2CO_3 = 2 MCl + CaCO_3$ entspricht, so ist die Wirkung in 5 Minuten vollendet; sind dagegen die Salze in äquivalenten Mengen gemischt, so ist die Wirkung in 46 Stunden noch nicht vollendet. Für kurze Zeiträume liefert Kaliumcarbonat mehr Calciumcarbonat als Natriumcarbonat. Ein Steigen der Temperatur erzeugt in jedem Fall ein Steigen in dem Betrag des in einer gegebenen Zeit gebildeten Calciumcarbonats, während Verdünnung eine merkliche Abnahme verursacht. Ein discontinuirlicher Zusatz einer der Lösungen zu der anderen läſst die Wirkung rascher ein Maximum erreichen, wie wenn die Lösungen auf einmal gemischt werden; aber das so erreichte Maximum ist nicht gröſser, als

(1) Chem. News **36**, 229.

das schliefslich unter den letzteren Umständen erzielte. — Als 14,2 Moleküle gelösten Natriumchlorids auf eine Lösung von 1 Mol. Calciumsulfat 4 Wochen lang eingewirkt hatten, so waren 32,9 Proc. des letzteren zersetzt.

W. Ostwald (1) hat bei Fortsetzung Seiner (2) *volumchemischen Studien* die Unabhängigkeit der *relativen Affinität* der *Salpetersäure* und der *Salzsäure* von der Temperatur, von 0° bis zu 60°, und der Basis erschlossen, und zwar gegenüber den Basen Kali, Natron, Ammoniak, Magnesia, Zinkoxyd, Kupferoxyd. Die relative Affinität bestimmt sich durch das Verhältnifs, in welchem eine Basis sich zwischen zwei gleichzeitig einwirkenden Säuren vertheilt, wenn alle drei Stoffe in äquivalenten Mengen vorhanden sind. Solche Vertheilungen lassen sich aber durch Volumänderungen der wässerigen Lösungen erkennen und messen, wenn zwischen den Volumänderungen, welche jede der beiden Säuren bei der Neutralisation mit derselben Basis erfährt, ein Unterschied besteht, welcher dann die Grundlage für die Berechnung der Vertheilungsverhältnisse abgiebt. Derselbe läfst sich auf directem Wege durch Subtraction der beiden einzelnen bestimmten Gröfsen nur dann finden, wenn sowohl Säure wie Basis löslich ist, also in verhältnifsmäfsig wenig Fällen. Es giebt indessen noch zwei Regeln, nach denen er auf indirectem Wege bestimmt werden kann, von denen die eine, für die Rechnungen stets benutzte, der von J. Thomsen (3) für thermochemische Bestimmungen gegebenen nachgebildet ist. Wenn *Schwefelsäure* und eine einbasische Säure um eine Basis concurriren, so wird die Vertheilung auch durch die Verwandtschaft zwischen Sulfat und freier Schwefelsäure beeinflufst. — In einem Nachtrag theilt W. Ostwald (4) eine auf anderem Wege gefundene Bestätigung der Unabhängigkeit der relativen Affinität der Salpetersäure und der Salzsäure mit. Versetzt man nämlich äquivalente Lösungen von salpeters. Kalk

(1) Ann. Phys. [2] **2**, 429 bis 454. — (2) JB. f. 1876, 28. — (3) Ann. Phys. **138**, 86 für die im JB. f. 1869, 106 ff. besprochenen Untersuchungen. — (4) Ann. Phys. [2] **2**, 671.

und von Chlorcalcium bei gleicher Temperatur mit äquivalenten Mengen freier Oxalsäure, so fällt nicht aller Kalk als Oxalat heraus, sondern die freigewordenen Mineralsäuren halten noch einen Theil in Lösung, und zwar bei gleicher Temperatur gleich viel.

A. L. Young und G. F. Dixon haben unter der Leitung von A. B. Prescott (1) je 1 g der nachbenannten *Metallsulfate* mit 4,035 g einer wässerigen *Salzsäure*, welche 1,251 g Chlorwasserstoff enthielt (3,5 cc Säure vom spec. Gew. 1,153) behandelt, indem Sie auf dem Wasserbade zuletzt unter Umrühren zur Trockne eindampften, und die Mengen von gebildetem Metallchlorid und nicht zersetztem Metallsulfat bestimmt. Die nachverzeichneten Zahlen geben die Procente des in Chlorid verwandelten Metalls :

Ag_2SO_4	100	$ZnSO_4$, 7 H_2O . . .	1,0
$HgSO_4$	100	$PbSO_4$	0,8
Na_2SO_4, 10 H_2O . . .	19,3	$MnSO_4$, 4 H_2O . . .	0,8
$Al_2(SO_4)_3$, 18 H_2O . . .	10,5	K_2SO_4	0,7
$(NH_4)_2SO_4$	10,2	$MgSO_4$, 7 H_2O . . .	0,5
$CoSO_4$	8,6	$Sb_2(SO_4)_3$	0
$CuSO_4$, 5 H_2O	8,6	$CaSO_4$	0
$FeSO_4$, 7 H_2O	2,3	$SrSO_4$	0
$CdSO_4$	1,9	$BaSO_4$	0.

W. Smith (2) hat einige Beobachtungen ausgeführt über die theilweise *Umsetzung* zwischen einer kalten und einer heifsen Lösung von *oxals. Natron* und den *kohlens. Erden.*

E. Brücke (3) beschreibt unter dem Titel „Beiträge zur chemischen Statik" Versuche mit einer Flüssigkeit, welche durch Eintragen von *Salicylsäure* in eine verdünnte *Eisenchlorid*lösung bis eine, bis zur purpurvioletten oder bis zur Lilafarbe verdünnte Probe weder durch Zusatz von Salicylsäure noch durch Zusatz

(1) Chem. News 36, 179. — (2) Chem. Soc. J. 1877, 2, 245 bis 251; Chem. News 35, 272; 36, 80; Ber. 1877, 1275 u. 1608 (Corresp.). — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 75, 507 bis 522; Chem. Centr. 1877, 440.

von Eisenchlorid merklich verändert wurde, erhalten worden war. Diese tintenartig dunkle Flüssigkeit wurde in wechselnden Mengen zu destillirtem Wasser gesetzt und die Farbenänderungen dieser Lösungen für sich und nach Zusatz verschiedener Mengen von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Ameisensäure beim Erhitzen und Wiedererkalten beobachtet.

Nach J. T. Dunn (1) *verzögert Glycerinzusatz* die Einwirkung einer Lösung von Jod in Jodkalium auf einen Eisendraht.

L. Boltzmann (2) ist durch eine Abhandlung von J. Moser (3), worin ausgeführt wird, dafs Helmholtz aus der Gröfse der Cohäsion einer Flüssigkeit einen Schlufs auf die Gröfse der Wirkungssphäre der Moleküle zu ziehen beabsichtige, veranlafst worden zur vorläufigen Mittheilung Seiner seitherigen theoretischen Untersuchungen zu einer neuen Schätzung der Gröfse der *Wirkungssphäre der Molekularkräfte* aus den Capillarerscheinungen.

H. Jüpner v. Jonstorff (4) führt zwei Beispiele von *Molekularumlagerungen* auf. Bei Temperaturschwankungen von 0° bis 24° waren in acht Jahren Jodkrystalle von 2 bis 3 mm Durchmesser gewachsen bis zu 4 bis 5 mm durch Verflüchtigung von Jod und nachfolgende Condensation auf den vorhandenen gröfseren Krystallindividuen; ferner zeigten sich nach neun Jahren in reinem rothem Phosphor, welcher unter Wasser aufbewahrt wurde, lichte Körperchen der krystallinischen Modification. — Leo Liebermann (5) bemerkt dazu, dafs der Chemiker unter Molekularumlagerung etwas anderes verstehe und die beobachteten Erscheinungen auch ohne Temperaturschwankungen eintreten, da sie zu denjenigen Vorgängen ge-

(1) Chem. News **36**, 88. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **75**, 801 bis 813. — (3) Ann. Phys. **160**, 138. — (4) Ber. 1877, 866. — (5) Ber. 1877, 1039.

härten, welche nach Pfaundler (1) die Regelation des Eises bedingen.

Norris (2) hat gewisse molekulare *Veränderungen* im Eisen und *Stahl* beim *Erhitzen* und *Abkühlen* beobachtet. Wird ein gewöhnlicher Stahldraht zum ersten Male erhitzt, so tritt zuerst eine plötzliche Contraction ein, dann dehnt er sich regelmäfsig aus. Beim Abkühlen tritt die plötzliche Ausdehnung bei nahe derselben Länge des Drahtes ein und letzterer bleibt endlich nach völliger Abkühlung etwas verlängert. Die Zusammenziehung der Drähte nach dem Erkalten auf kleinere Längen als vor dem Erhitzen beruhe darauf, dafs sich in den Drähten bei längerem Anlassen das Eisen vom Kohlenstoff trennt und diese beiden bei hoher Temperatur sich unter starker Contraction wieder vereinen.

A. Ritter (3) giebt in einem Beitrag zur Lehre von den *Aggregatzuständen* die mathematische Begründung einer Methode, nach welcher man das Verhalten der verschiedenen Körper beim Wechsel des Aggregatzustandes durch eine Reihe von Gypsmodellen veranschaulichen könnte, wenn für jeden Körper bereits die erforderlichen Beobachtungsresultate vorlägen, welch letztere selbst für das Wasser noch unzulänglich sind. Ein Gypsmodell der Temperaturfläche des Wasserdampfs befindet sich in der Sammlung des Aachener Polytechnikums.

O. Lehmann (4) betrachtet die *physikalische Isomerie*, Allotropie, Polymorphie und „die drei Aggregatzustände“ eines Körpers als verschiedene Bezeichnungsweisen derselben Erscheinung und hält es defshalb für zweckmäfsig, den ersten Namen auf alle Fälle auszudehnen, weil er gleichzeitig an die Theorie der Erscheinung erinnert, deren Grundzüge bereits von Alex. Naumann (5) und von A. Laubenheimer (6) gegeben wurden. Diese Theorie fufst auf der Annahme, dafs die kleinsten

(1) JB. f. 1869, 59. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 26, 127 bis 133; Phil. Mag. [5] 4, 389; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 1, 515. — (3) Ann. Phys. [2] 2, 273 bis 291. — (4) Zeitschr. Kryst. 1877, 1, 97 bis 131. — (5) JB. f. 1872, 11. — (6) JB. f. 1876, 7.

Theilchen der Körper nicht die chemischen Moleküle seien, sondern Verbindungen solcher zu gröfseren Gruppen, den physikalischen Molekülen. Die Erklärung der physikalischen Isomerie auf dieser Grundlage gestaltet sich ganz ähnlich der der chemischen, es können nämlich die kleinsten Theilchen eines Körpers, d. h. die physikalischen Moleküle, entweder aus einer mehr oder minder grofsen Anzahl chemischer zusammengesetzt sein, oder die gleiche Menge in verschiedener Anordnung enthalten. Da aus vielen Gründen das Bestehen von Molekülverbindungen verschiedener Substanzen nach festen Verhältnissen, soll anders die Durchführung der Molekulartheorie überhaupt möglich sein, durchaus angenommen werden mufs, so erscheint eine derartige Erklärung der physikalischen Isomerie sowie der anderen genannten Erscheinungen durchaus gerechtfertigt, da nicht einzusehen wäre, warum nicht auch Molekülverbindungen aus gleichen Theilmolekülen sich bilden sollten (1). Ganz wie die Theorie der chemischen Isomerie unterscheidet auch diese zwei Fälle, nämlich diejenigen Körper, welche sich durch verschiedene Anordnung der Theilmoleküle im Ganzen erklären lassen *(physikalische Metamerie)* und diejenigen, welche auf verschiedener Gröfse des physikalischen Moleküls beruhen *(physikalische Polymerie)*. Lehmann hat nun die Umwandlungen physikalisch isomerer Körper in einander insbesondere in Folge von Temperaturänderungen eingehend untersucht durch Beobachtung der Aenderung der Farbe, der Löslichkeit und der Krystallisationsproducte. Das der Kleinheit der Objecte halber zu Hülfe genommene Mikroskop war mit Einrichtungen zur Regulirung der Temperatur verbunden. Eine Anzahl fester Substanzen, welche in verschiedenen Modificationen existiren und bei denen es möglich ist, eine Umwandlung der einen in die andere durch Temperaturänderungen künstlich herbeizuführen, zeigen hierbei zweierlei Verhalten. 1) Ein Theil derselben,

(1) Vgl. Alex. Naumann, über Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen, 1872, S. 86 bis 62; oder auch allgem. u. physikal. Chemie 1877, S. 292 ff. u. 406.

z. B. salpeters. Ammoniak, gestattet eine Umwandlung zweier Modificationen in einander in jedem Sinne, so dafs bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Formen, welche sich berühren, die Ueberschreitung einer bestimmten Temperatur (normale Umwandlungstemperatur) die Umwandlung in dem einen Sinne (unter Wärmebindung), die Abkühlung unter den gleichen Wärmegrad dieselbe in entgegengesetztem Sinne (unter Wärmeentwicklung) hervorbringt. Die Analogie ihres Verhaltens mit demjenigen der Molekülverbindungen führt zu der Annahme, dafs die zu dieser Klasse gehörigen physikalisch isomeren Modificationen sich dadurch unterscheiden, dafs sie aus einer verschiedenen Zahl chemischer Moleküle bestehen, welche zu einem physikalischen Molekül verbunden sind. Die Umwandlung in dem einen Sinne wäre dann ein Zerfallen der gröfseren Moleküle der einen Modification in die kleineren der andern (daher Wärmebindung), in dem anderen Sinne die Verbindung der kleineren Moleküle zu einem gröfsern (Wärmeentbindung). Diese Körper wurden daher mit dem Namen „physikalisch *polymere*" bezeichnet. 2) Die übrigen hierher gehörigen Substanzen, z. B. Paranitrophenol, besitzen eine labile und eine stabile Modification, und es gelingt bei ihnen höchstens die (nicht bei einer bestimmten Temperatur stattfindende) Umwandlung der ersteren in die zweite, nicht umgekehrt. Jede der beiden Modificationen hat ihren bestimmten Schmelzpunkt und zwar die labile stets den niedrigeren. Die Differenz der Schmelzpunkte ist bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dafs die physikalischen Moleküle zweier solcher Modificationen aus einer gleichen Zahl chemischer, aber in verschiedener Anordnung (von denen die eine einer stabileren Gleichgewichtslage entspricht) zusammengesetzt sind. Daher die Bezeichnung „physikalisch *metamere*". Es giebt Substanzen, z. B. Schwefel, welche drei physikalisch isomere Modificationen von festem Aggregatzustande besitzen, von denen zwei im Verhältnifs der Metamerie stehen, die dritte mit den beiden anderen polymer ist. Die *flüssigen* und *gasförmigen Modificationen* aber, welche die meisten Körper besitzen, scheinen sämmtlich zur Klasse

der physikalisch polymeren zu gehören, d. h. derjenigen, welche sich unterscheiden durch die Anzahl der das physikalische Molekül zusammensetzenden chemischen; denn es erklären sich durch diese Annahme alle die merkwürdigen Erscheinungen, welche die Körper in der Nähe des Schmelz- und Siedepunkts zeigen.

Der *physikalischen Polymerie* ordnet Lehmann unter: 1) *Umwandlung fester Modificationen in Lösung.* Die Dissociation in Lösung befindlicher fester Modificationen wird genau unter denselben begleitenden Erscheinungen stattfinden müssen, wie die der Molekülverbindungen. Bei Erhöhung der Temperatur wird allmähliche Umwandlung eintreten in eine weniger complicirte Modification, beim Abkühlen dagegen wieder Rückbildung der ersteren, und zwar wird sich dieser innere Vorgang, ganz wie bei den Molekülverbindungen aus ungleichartigen Theilmolekülen, durch Aenderung der Farbe, der Löslichkeit, der Lösungswärme und der Krystallisationsproducte auch äufserlich kund geben. Von diesen Erscheinungen läfst sich die vierte sehr schön bei Salpeter und salpeters. Ammoniak, weniger gut bei den übrigen nachher zu nennenden Stoffen verfolgen. 2) *Umwandlung fester Modificationen in feste.* Bei den krystallisirten physikalisch polymeren Körpern wandelt sich unter günstigen Umständen bei Erhöhung der Temperatur der betreffende Körper mit einem Male (unter Wärmebindung) in die neue Modification um, die letztere aber geht beim Abkühlen (unter Wärmeentbindung) wieder in die frühere über. Bei einem Präparate, bei dem erst eine theilweise Umbildung stattgefunden hat, also beide Modificationen vorhanden sind und einander berühren, tritt die Umwandlung im einen oder andern Sinne früher ein, als beim isolirten Erhitzen oder Abkühlen einer einzigen Modification, weil hier ein besonderer Anstofs erst einige Moleküle zum Krystall vereinigen mufs, während im ersteren Falle die Krystallisationskraft schon von Anfang an mit voller Intensität wirken kann. Aus diesem Grunde ist der Temperaturpunkt, bei welchem die Umwandlung bei Berührung beider Modificationen eintritt, ein völlig bestimmter und der

gleiche für die Umwandlung im einen und andern Sinne. Bringt man eine überhitzte oder überkühlte Substanz in Berührung mit einem Krystall der anderen Modification, so tritt die Umwandlung mit großer Heftigkeit ein. Auch mechanische Erschütterungen begünstigen dieselbe. — Zu den Substanzen, welche Erscheinungen der besprochenen Art sehr deutlich wahrnehmen lassen, gehören: salpeters. Ammoniak, Salpeter, salpeters. Silber, Quecksilberjodid, Zinn, Schwefel, doppeltchroms. Kali, Kupfervitriol, Eisenvitriol; weniger entschieden sind den physikalisch-polymeren Körpern beizuzählen: kohlens. Kalk, Kohlenstoff, arsenige und antimonige Säure, Titansäure u. s. w. — 3) *Umwandlung fester Modificationen in flüssige.* Diese muſs bei einem ganz bestimmten Temperaturpunkt eintreten und nur der Druck kann diesen Schmelzpunkt beeinflussen. Genau betrachtet wird indeſs in diesen Fällen die Umwandlung keine vollständige sein; denn im allgemeinen wird sich ein Theil der festen Moleküle in der entstandenen Flüssigkeit lösen, so daſs man eine Mischung fester und flüssiger Moleküle erhält, deren Mengenverhältniſs, wie in den analogen Fällen von Dissociation, wesentlich durch die Temperatur bedingt sein wird. Ist die Dichte des festen Körpers gröſser als die des flüssigen, so wird sich in Folge der allmählichen Zersetzung der in ihr noch enthaltenen festen Moleküle die geschmolzene Masse beim Erwärmen über den Schmelzpunkt im Anfange unverhältniſsmäſsig rasch ausdehnen, dann indeſs langsam und regelmäſsiger. Ist indeſs die Dichte der festen Modification, wie bei Wasser, geringer, so wird unter denselben Umständen anfänglich nur eine sehr geringe Ausdehnung eintreten, oder gar eine negative, d. h. eine Contraction, auf welche ein Dichtigkeitsmaximum folgt, und hierauf erst eine anfänglich beschleunigte, dann normale Ausdehnung, wie es durch die Erfahrung bestätigt wird. Auch kann der feste Körper der höheren Temperatur entsprechen: hält man das gewöhnliche amorphe Selen längere Zeit auf einer höheren Temperatur, bei welcher es zähflüssig ist, so wandelt es sich allmählich um in die krystallinische graue Modification; ähnlich entsteht aus gewöhnlichem gelbem Phosphor

der rothe. 4) *Umwandlung flüssiger Modificationen in feste.* Ist die Flüssigkeit in Berührung mit einem Krystall der festen Modification, so wird bei fortgesetzter Abkühlung ein Punkt kommen, wo die Anziehung der Moleküle durch den Krystall diejenige durch die Moleküle der Flüssigkeit überwiegt, der Punkt der Sättigung, nach dessen Ueberschreiten sich die Moleküle der Reihe nach an den festen Krystall anlegen werden. Ist aber kein solcher Krystall in Berührung mit der geschmolzenen Masse, dann wird es möglich sein, die Substanz mehr oder minder weit unter den Temperaturpunkt abzukühlen, bei welchem sie sich in Berührung mit einem Krystall umwandeln würde. Aeufsere Einflüsse, namentlich Erschütterungen, können aber einzelne Moleküle zum Zusammengehen zu einem Krystall veranlassen, worauf dann sofort die Vergröfserung dieses Krystalls, d. h. die Umwandlung der Masse erfolgt. Aus diesem Grunde wird der Erstarrungspunkt nicht wie der Schmelzpunkt ein fester Temperaturpunkt sein, sondern innerhalb mehr oder minder weiter Grenzen schwanken. Ist die Viscosität der Flüssigkeit beträchtlich, so läfst sich der Fall denken, dafs die Moleküle durch die Zähigkeit der Masse an der Aneinanderreihung zum Krystall gehindert werden, d. h. die Umwandlung allmählich so weit fortschreitet, dafs schliefslich nahezu die ganze Masse in ein Aggregat von Molekülen der festen Modification umgewandelt ist, d. h. in eine amorphe Masse. Entspricht die Flüssigkeit der niedrigeren Temperatur und ist die feste Modification in derselben löslich, so wird bei Erhöhung der Temperatur die Flüssigkeit sich allmählich contrahiren bis zur Ausscheidung der festen Modification, und wenn letztere eine dunkle Farbe besitzt sich aufserdem immer dunkler färben; auch wird die Ausscheidung krystallinisch erfolgen. Ist indefs die feste Modification unlöslich, so kann sie nur in amorphen Flocken ausfallen ohne vorausgehende Contraction und dunklere Färbung der Lösung. In beiden Fällen ist aufserdem eine Ueberhitzung der Flüssigkeit sehr leicht möglich, da entgegen der ausdehnenden Kraft der Wärme die Cohäsion der Substanz vergröfsert werden mufs. Ein Beispiel für den ersteren Fall bietet das Selen, für

dem zweiten der Phosphor. Dafs die Ursache der amorphen Ausscheidung wirklich in der Unlöslichkeit des rothen Phosphors in dem gewöhnlichen zu suchen ist, erhellt daraus, dafs derselbe unter anderen Umständen wohl fähig ist, Krystalle zu bilden, nämlich beim Erstarren der strengflüssigen Modification (geschmolzener rother Phosphor) oder aus der Lösung in Blei. 5) *Umwandlung fester Modificationen in gasförmige und umgekehrt.* Hierbei wird ebenfalls eine Lösung des festen Körpers in dem Gase stattfinden, aber bei der Abkühlung wird niemals, wie bei Flüssigkeiten, diese Lösung einen derartigen Grad von Zähigkeit annehmen können, dafs dadurch die Beweglichkeit der Moleküle wesentlich gestört und der Condensationspunkt verändert würde. Während also bei der Umwandlung in eine flüssige Modification nur der Schmelzpunkt ein durchaus constanter Punkt war, wird bei der Umwandlung in eine gasförmige sowohl der Verdampfungs- wie der Condensationspunkt bei gegebenem Druck ein fester sein, wie diefs denn auch die Erfahrung bei den vielen hierhergehörigen Fällen bestätigt. 6) *Umwandlung flüssiger Modificationen in flüssige und gasförmiger in gasförmige.* In beiden Fällen wird kein schroffer Uebergang stattfinden können, sondern die Moleküle der neu entstehenden Modification werden sich mit denen der ursprünglichen mischen, derart dafs ihr Mengenverhältnifs, wie bei allen Fällen der Dissociation, wesentlich durch die Temperatur bestimmt ist, nämlich so, dafs mit steigender resp. sinkender Temperatur die Menge der neu entstehenden Modification auf Kosten der anderen immer mehr und mehr zunimmt, bis schliefslich die letztere vollständig verschwunden ist. Dieser ganz allmähliche Uebergang läfst sich bei gefärbten Medien, wie Jodsilber, leicht durch allmähliche Aenderung der Farbe verfolgen. Die Umwandlung gasförmiger Modificationen in andere gasförmige giebt sich am einfachsten durch allmähliche Aenderung der Dichte kund, welche sich in der Nähe einer bestimmten Temperatur sehr bedeutend ändern mufs, wie diefs beim Schwefel- und Selendampf längst bekannt ist. Ob indefs diese beiden Fälle wirklich hierher gehören oder in das Gebiet der chemischen

Dissociation, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden. Dasselbe gilt von dem Dampfe der Untersalpetersäure (1). 7) *Umwandlung flüssiger Modificationen in gasförmige und umgekehrt.* Für eine Flüssigkeit bei einem gegebenen Druck sind die Temperaturpunkte der Verdampfung und der Condensation fest und fallen zusammen. Vor der Verdampfung einer Flüssigkeit werden bereits Gasmoleküle in derselben gelöst sein, daher wird, wie diefs auch die Tabellen der Ausdehnungscurven bestätigen, die Ausdehnung einer Flüssigkeit gegen den Siedepunkt hin rasch zunehmen. Ebenso wird der entstandene Dampf Flüssigkeitsmoleküle enthalten, oder umgekehrt werden sich unter die Moleküle des Dampfs in der Nähe des Condensationspunkts Moleküle der Flüssigkeit mischen, es wird also die Dampfcontraction in der Nähe dieses Punkts rasch zunehmen, wie die Erfahrung ebenfalls bestätigt. Bei Essigsäuredampf wurde sogar durch Alex. Naumann (2) der directe Beweis geführt, dafs die Aenderung der Dichte herrühre von der Bildung complicirterer Moleküle. Die Menge der in dem Dampfe enthaltenen Flüssigkeitsmoleküle wird natürlich wesentlich auch von dem Drucke des Dampfs abhängen, da dieser die Moleküle einander näher bringt, also ihre Verbindung wesentlich erleichtert. Da hierdurch aber der Aggregatzustand der Mischung sich immer mehr dem flüssigen nähert, so ist ebenfalls denkbar, dafs man schliefslich einen Druck erreiche, bei welchem wirklich ein continuirlicher Uebergang stattfindet, d. h. die Dichte oder das Volum sich nicht plötzlich ändert, sondern allmählich, die Substanz also continuirlich aus dem gasförmigen Zustand in den flüssigen übergeht. In der That läfst sich dieser Druck bei vielen Gasen erreichen, wie aus den Untersuchungen von Andrews (3), namentlich über die Kohlensäure, sehr klar hervorgeht. In der Nähe des Schmelzpunkts einer Substanz ändert sich die Dampftension derselben stetig, was nicht möglich wäre,

(1) JB. f. 1868, 74 u. 177. — (2) JB. f. 1870, 62. — (3) JB. f. 1870, 25; f. 1875, 28; f. 1876, 38.

wenn der Dampf der flüssigen Modification nur Moleküle der flüssigen, derjenigen der festen nur solche der festen enthalten würde. Unterhalb des Schmelzpunkts kann sich aus einem Dampf, welcher also sowohl Moleküle der festen wie der flüssigen Modification enthalten muſs, sowohl der feste wie der flüssige (überschmolzene) Körper ausscheiden. — Sonach erkläre die Theorie der Molekularverbindungen eine Menge von Thatsachen, die vom Standpunkte der Theorie der einfachen Moleküle durchaus unverständlich erscheinen.

Bezüglich der *physikalischen Metamerie* fehlen leider die Mittel, die Eigenschaften solcher Modificationen gemäſs einer Analogie mit Molekülverbindungen im voraus zu ermitteln, wenigstens wird bei der geringen Anzahl der Fälle von Dimorphie bei krystallwasserhaltigen Verbindungen kaum zu entscheiden sein, ob dieselbe auf verschiedener Vertheilung der Wassermoleküle in Bezug auf die der wasserfreien Substanz innerhalb der zusammengesetzten Moleküle oder der wasserhaltigen innerhalb der physikalischen beruhe, da in beiden Fällen im Wesentlichen analoge Eigenschaften zu erwarten sind. A priori läſst sich schlieſsen, daſs die eine Modification eine stabilere Anordnung der chemischen Moleküle im physikalischen darbieten wird als die andere, so daſs die labile bei jeder Temperatur im Stande ist, in die stabile überzugehen, wofern umwandelnde Kräfte in Thätigkeit gesetzt werden wie die attractorische Krystallisationskraft der stabilen Modification und die den festen Zusammenhang der Theilchen lockernde Kraft der Wärme. Bei stärkerem Erwärmen wird dagegen die Umwandlung langsamer werden, da das Wesen derselben einer Verdichtung vergleichbar ist und eine solche natürlich durch die abstoſsende Kraft der Wärme erschwert wird, welche hinsichtlich der Affinität der Moleküle immer mehr das Uebergewicht gewinnt und zuletzt, wofern die Substanz sich nicht vorher zersetzt (beim Schmelzen), dieselbe vollständig überwindet und die Zerspaltung des Moleküls bewirkt. Auch hierbei wird sich noch der Einfluſs der verschiedenen Stabilität geltend machen, denn es steht zu erwarten, daſs diese Zerfällung leichter eintreten werde bei der labilen Modification, welche

demgemäfs einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen müfste als die stabile. Derartige Eigenschaften zeigt in der That eine gröfsere Anzahl von Körpern mit verschiedenen Modificationen, deren Kenntnifs erst eine Errungenschaft der neueren Zeit ist. Es gehören dahin : Benzophenon (1), Dibrompropionsäure (2), Mononitrotetrabrombenzol (3), Isohydrobenzoïndiacetat (4), Metachlornitrobenzol (5), Tolylphenylketon (6), Hydrochinon (7), Paranitrophenol (8), Nitrometachlornitrobenzol (9), Chlorzink, Schwefel, Oxycamphoronsäure, schwefels. Magnesia, schwefels. Nickeloxydul, Manganchlorür u. s. w.

O. Lehmann (10) hat die *physikalische Isomerie* amidartiger Derivate des Hydroxylamins, welche von Lossen (11) nachgewiesen wurde, nach Seiner vorbeschriebenen Methode untersucht am *Tribenzhydroxylamin,* von dem Er noch eine vierte Modification erhielt, und am *Benzanisbenzhydroxylamin* in drei Modificationen.

H. Schröder (12) versucht in Fortsetzung Seiner (13) Betrachtungen über *Volumconstitution fester Körper* zu zeigen, dafs für die rhombisch isomorphen Carbonate, Sulfate, Seleniate und Chromate und für die quadratischen Wolframiate, also für die Salze der Radicale der Baryum- oder Bleireihe das identische Mafsvolum 9,06 sich den Beobachtungen ausnahmslos sehr genau anschliefst; ebenso das Mafsvolum 9,20 für die rhomboëdrischen Carbonate, resp. für die Salze der Metalle der Magnesiumreihe.

H. Schröder (14) ist durch die für eine Reihe von Silbersalzen von Ihm (15) wahrgenommenen Regelmäfsigkeiten der Molekülvolume veranlafst worden, die *Dichte mehrerer organischer Silbersalze* zu bestimmen. Die Bestimmungen sind in

(1) Zincke, JB. f. 1871, 535. — (2) Tollens, JB. f. 1875, 522. — (3) Richter, JB. f. 1875, 371. — (4) Forst u. Zincke, JB. f. 1874, 518. — (5) Laubenheimer, JB. f. 1876, 378. — (6) Van Dorp; Zincke; siehe Bodewig, Ann. Phys. **158**, 232. — (7) Siehe Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **1**, 44. — (8) Daselbst S. 45. — (9) Laubenheimer, JB. f. 1876, 376. — (10) Zeitschr. Kryst. 1877, **1**, 627. — (11) JB. f. 1876, 784 und dieser JB. unter org. Chemie. — (12) Ann. Phys. **160**, 199 bis 218. — (13) JB. f. 1876, 19. — (14) Ber. 1877, 848 u. 1871. — (15) JB. f. 1876, 19.

Benzol gemacht, auf Wasser von 4° als Einheit bezogen und auf den leeren Raum reducirt. Es bezeichnet s das spec. Gew., v das Molekularvolum. *Silberacetat* $C_2AgH_3O_2$: s = 3,222 bis 3,259; v = 51,3 bis 51,8. *Silberpropionat* $C_3AgH_5O_2$: s = 2,714; v = 66,7. *Silberbutyrat* $C_4AgH_7O_2$: s = 2,353; v = 82,9. *Isovalerians. Silber* $C_5AgH_9O_2$: s = 2,110; v = 99,0 für das gefällte und s = 2,118; v = 98,7 für Krystallflitter. *Silbercapronat* $C_6AgH_{11}O_2$: s = 2,029; v = 109,9 für das gefällte, s = 2,053 und 2,052; v = 108,7 für das krystallisirte gährungscaprons. Silber; Capronsäure aus Capronitril lieferte ein krystallisirtes Silbersalz von s = 1,877; v = 118,8. *Silbercaprylat* $C_8AgH_{15}O_2$: s = 1,740; v = 144,2 für das gefällte; s = 1,771; v = 143,0 für das krystallisirte. *Oxals. Silber* $C_2Ag_2O_4$: s = 5,005; v = 60,7 für das gefällte und s = 5,029; v = 60,3 für das krystallisirte (Husemann (1) fand s = 4,96; v = 61,7). *Bernsteins. Silber* $C_4H_4Ag_2O_4$: s = 3,833 u. 3,807; v = 86,6 und 87,2 (Husemann (2) fand s = 3,518; v = 94,4); ein anderes Präparat gab s = 3,858; v = 86,2. Hiernach ergeben isovalerians. und normalbutters. Silber eine Volumdifferenz von 15,8 für eine Zusammensetzungsdifferenz von CH_2; ferner normalbutters. und essigs. Silber eine Volumdifferenz von 31,6 = 2 . 15,8 für eine Zusammensetzungsdifferenz von 2 CH_2; Silbercaprylat und Silberacetat eine Volumdifferenz 91,6 = 6 . 15,3 für eine Zusammensetzungsdifferenz von 6 CH_2. Nach Topsoë (3) ist für *Goldchlorid-salzs. Triäthylamin* $AuCl_3, N(C_2H_5)_3$, HCl s = 2,197; v = 200,3; für *Goldchlorid-salzs. Diäthylamin* $AuCl_3$, $N(C_2H_5)_2H$, HCl s = 2,436; v = 169,1; also für eine Differenz von 2 . CH_2 eine solche von 31,2 = 2 . 15,6. In analogen Verbindungen entspricht daher der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 eine Volumdifferenz von 15,6 bis 15,8. Vertheilt man dieses Volum 15,6 für CH_2 gleichmäfsig auf die 3 Atome, so ist $C = H = \frac{15,6}{3} = 5,2$. Schröder führt noch weitere Thatsachen auf, wonach die Elemente C, H, O in organischen

(1) JB. f. 1860, 17. — (2) JB. f. 1860, 17. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 73, 97.

Verbindungen im Allgemeinen gleiches Volum haben, etwa 5,0 bis 5,2. Oxals. Silber (v = 60,3), selens. Silber (v = 60,4) und chroms. Silber (v = 60,3) sind vollkommen isoster. Die Erwartung, dafs isomere Verbindungen der Fettsäurereihe gleiche Volume haben, hat sich jedoch nicht für das gährungscaprons. Silber und das Capronat mit Säure aus Capronitril bestätigt.

F. W. Clarke (1) giebt für die *Molekularvolume der Haloïdsalze der Alkalimetalle* folgende vergleichende Zusammenstellung, wonach dieselben, mit Ausnahme desjenigen des Rubidiumfluorids, Vielfache von 5,5 des Kopp'schen (2) Werthe für das Volum von 1 Atom Wasserstoff in flüssigen Verbindungen sind. Zugleich ergeben sich für die auf einander folgenden Glieder der fünf nach ihren Molekulargewichten geordneten Chloride ansteigende Differenzen : 5,5 zwischen LiCl und NaCl, 11 = 2 . 5,5 zwischen NaCl und KCl, 16,5 = 3 . 5,5 zwischen KCl und RbCl :

	Spec. Gew.		Spec. Vol.	Spec. Vol.	Spec. Gew. theoretisch
LiFl	2,295	Clarke	11,33	11,00	2,363
LiCl	1,998	Kremers	21,27	22,00	1,932
LiBr	3,102	Clarke	28,05	27,50	3,164
LiJ	3,485	„	38,45	38,50	3,481
NaFl	2,558	„	16,41	16,50	2,545
NaCl	2,145	Bruignet	27,27	27,50	2,127
NaBr	3,079	Kremers	33,45	33,00	3,121
NaJ	3,450	Filhol	43,48	44,00	3,409
KFl	2,096	Clarke	28,20	27,50	2,113
KCl	1,945	Kopp	38,35	38,50	1,937
KBr	2,672	Playfair, Joule	44,57	44,00	2,707
KJ	3,056	Filhol	54,35	55,00	3,020
KJ_3	3,498	Johnson (3)	120,1	121,0	3,472
RuFl	3,202	Clarke	32,64	33,00	3,167
RuCl	3,209	„	54,78	55,00	2,200
RuBr	2,780	„	59,53	60,50	2,735
RuJ	3,023	„	70,29	71,50	2,972.

(1) Sill. Am. J. [3] 13, 292; Phil. Mag. [5] 3, 398. — (2) JB. f. 1855, 21. — (3) Chem. News 34, 256.

F. W. Clarke (1) hat unter Seiner Aufsicht das *specifische Gewicht vieler Salze* von Schülern bestimmen lassen. Die Wägungen wurden mit wenigen Ausnahmen in Benzol vorgenommen und für die Berechnungen das Wasser bei seiner größten Dichte als Einheit gesetzt. H. B. Fullerton fand für *Baryumjodat* BaJ_2O_6, welches gefällt und sorgfältig entwässert worden war, 5,2179; 5,1853; 5,2855 bei 18°; für gefälltes *Silberjodat* $AgJO_3$ 5,4023 bei 16,5°; aus Ammoniak umkrystallisirtes gab 5,6475 bei 14,5°; für gefälltes *Bleijodat* PbJ_2O_6 6,1783 bei 19° und 6,1322 bei 21°; für *Ammoniumjodat* NH_4JO_3 in kleinen Krystallen 3,3085 bei 21° und 3,3372 bei 12,5°; für *Cadmiumjodid* CdJ_2 in schön perlmutterglänzenden Schuppen 5,9857 bei 12° und 5,9738 bei 13,5° (Bödeker hatte 4,576 bei 10°, also das Salz leichter gefunden als jeden seiner elementaren Bestandtheile); für *Wismuthjodür* BiJ_3 5,9225 bei 16° und 5,8813 bei 17,5° (Bödeker fand 5,652 bei 10°). W. L. Dudley untersuchte Cyanide; Er fand für *Nickel-Kalium-Cyanid* K_2NiCy_4, H_2O 1,875 bei 11° und 1,871 bei 14,5°; für etwas feuchtes *Kalium-Platin-Cyanid* K_2PtCy_4, $3 H_2O$ 2,5241 bei 13° und 2,4548 bei 16°; für *Ammonium-Sulfocyanid* NH_4CyS 1,299 und 1,316 bei 13°; für *Kalium-Chrom-Sulfocyanid* $K_6CrCy_{12}S_{12}$, $8 H_2O$ 1,7051 bei 17,5° und 1,7107 bei 16°; für *Kalium-Platin-Sulfocyanid* $K_2PtCy_6S_6$ 2,370 bei 19° und 2,342 bei 18°; für *Nitroprussidnatrium* 1,6896 bei 25° (Schröder fand 1,710 und 1,716). H. Laws fand für *Nickelnitrat* NiN_2O_6, $6 H_2O$ 2,065 bei 14° und 2,037 bei 22°; für *Zinknitrat* ZnN_2O_6, $6 H_2O$ 2,063 bei 13° und 2,067 bei 15°; für *Cadmiumnitrat* CdN_2O_6, $4 H_2O$ 2,450 bei 14° und 2,460 bei 20°; für wohl krystallisirtes *Wismuthnitrat* BiN_3O_9, $5 H_2O$ 2,823 bei 13° (Playfair und Joule fanden 2,736). Miss E. D. Storer fand für *Kaliumbromat* $KBrO_3$ 3,323 bei 19° (Kremers fand 3,271 und Topsoë 3,218); für *Silberbromat* $AgBrO_3$ 5,1983 bei 16° und 5,2153 bei 18°; für sorgfältig entwässertes *Baryumbromat* $BaBr_2O_6$ 4,0395 bei 17° und 3,9918 bei 18°. L. T. Richardson fand für *Calciumhyposulfit*

(1) Sill. Am. J. [3] 14, 281 bis 286.

$CaS_2O_3, 6H_2O$ in feinen Krystallen 1,8715 bei 13,5° und 1,8728 bei 16°; für *Strontiumhyposulfit* $SrS_2O_3, 6H_2O$ in guten Krystallen 2,1566 und 2,1991 bei 17°; für gefälltes *Barytumhyposulfit* BaS_2O_3, H_2O 3,4461 bei 16° und 3,4486 bei 18°. J. L. Davis fand für *Natriumwolframiat* Na_2WO_4 4,1743 bei 20,5° und 4,1833 bei 18,5°; für $Na_2WO_4, 2H_2O$ 3,2588 bei 17,5° und 3,2314 bei 19°; für *Barytumwolframiat* $BaWO_4$ 5,0085 bei 13,5° und 5,0422 bei 15°; für $NiWO_4$ 6,8846 bei 20,5° und 6,8522 bei 22°. F. O. Marsh fand für *Barytummolybdat* 4,6589 bei 17,5° und 4,6483 bei 19,5°; für *Strontiummolybdat* 4,1554 bei 20,5° und 4,1348 bei 21°. C. A. Mohr fand für *Barytumhypophosphit* $BaP_2H_4O_4, H_2O$ 2,8718 bei 10° und 2,8971 bei 17°; für *Magnesiumhypophosphit* $MgP_2H_4O_4, 6H_2O$ 1,5886 bei 12,5° und 1,5681 bei 14,5°; für *Natriummetaphosphat* $NaPO_3$ 2,4756 bei 19,5° und 2,4769 bei 18°; für *Kaliummetaphosphat* KPO_3 2,2639 und 2,2513 bei 14,5°; für wasserfreies *Trinatriumorthophosphat* Na_3PO_4 2,5111 bei 12° und 2,5362 bei 17,5°; für *Natriumpyrophosphat* $Na_4P_2O_7, 10H_2O$ 1,7726 bei 21° (Playfair und Joule fanden 1,836), für das nämliche entwässerte Salz 2,3851 und 2,3613 bei 17° (Schröder fand 2,534). Miss E. O. Abott fand für *Magnesiumchromat* $MgCrO_4, 7H_2O$ in feinen Krystallen 1,7613 bei 16° (Bödeker fand 1,75 und Kopp 1,66), für das daraus durch Erhitzen auf 130° entstehende $MgCrO_4, H_2O$ 2,2886 und 2,2301 bei 17°; für krystallisirtes Ammoniumchromat $(NH_4)_2CrO_4$ 1,9138 und 1,9203 bei 12° (Schröder fand 1,860 bis 1,871); für *Ammoniumdichromat* $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 2,1223 bei 16° und 2,1805 bei 17° (Schröder fand 2,153); für *Natriumchromat* Na_2CrO_4 2,7358 bei 12° und 2,7104 bei 16,5°; für wohlkrystallisirtes *Ammonium-Magnesium-Chromat* $(NH_4)_2Mg(CrO_4)_2, 6H_2O$ 1,8278 und 1,8595 bei 16° und 1,8293 bei 17°; für *Kalium-Magnesium-Chromat* $K_2Mg(CrO_4)_2, H_2O$ 2,5804 bei 19° und 2,5966 bei 19,5° (Schröder fand 2,592 bis 2,608); für prachtvolles *Chromchlorid* Cr_2Cl_6 2,3572 bei 17,5° und 2,3766 bei 16,5° (Schafarik fand 3,03 und eine von Clarke selbst wiederholte Bestimmung gab 2,349 bei 20°). G. W. Lewis fand für die folgenden Pyrophosphate, welche durch Erhitzen der

Ammoniak-Doppelsalze der Orthophosphorsäure bereitet waren, nämlich für *Manganpyrophosphat* $Mn_2P_2O_7$ 3,5847 bei 20° und 3,5742 bei 26°; für *Magnesiumpyrophosphat* $Mg_2P_2O_7$ 2,598 bei 22° und 2,559 bei 18° (Schröder fand 2,22); für *Zinkpyrophosphat* 3,7538 und 3,7574 bei 23°; für *Kobaltpyrophosphat* $Co_2P_2O_7$ 3,746 bei 23° und 3,710 bei 25°; für *Nickelpyrophosphat* $Ni_2P_2O_7$ 3,9303 bei 25° und 3,9064 bei 27°. Miss H. Stallo fand für *Manganpyroarsenat* $Mn_2As_2O_7$ 3,6832 und 3,6927 bei 22° und 3,6625 bei 25°; für *Zinkpyroarsenat* $Zn_2As_2O_7$ 4,7034 und 4,6989 bei 21°; für *Magnesiumpyroarsenat* $Mg_2As_2O_7$ 3,7305 bei 15° und 3,7649 bei 18°; für *Trinatriumorthoarsenat* 2,8128 und 2,8577 bei 21°; für etwas feuchtes *Gluciniumsulfat* $GlSO_4$, $4H_2O$ 1,6743 bei 22° (Topsoë fand 1,725). E. P. Bishop fand für *Kalium-Chromoxalat* $CrK_3C_6O_{12}$, $3H_2O$ 2,1089 bei 23° und 2,1464 bei 24°; für *Zinnchlorür* $SnCl_2$, $2H_2O$ 2,634 bei 24° (Penny fand 2,71 bei 15,5°). A. E. Heighway fand für *Kupfer-Quecksilberjodid* HgJ_2, CuJ 6,1602 bei 15° und 6,1412 bei 13°; für *Quecksilberchlorid-Ammoniumdichromat* $HgCl_2$, $Am_2Cr_2O_7$, H_2O in grofsen Krystallen 3,2336 bei 21° und 3,1850 bei 18°. J. Hagemann fand für *Quecksilberacetat* $Hg(C_2H_3O_2)_2$ 3,2544 bei 22° und 3,2861 bei 23°. F. W. Clarke selbst fand für *Kaliumjodat* KJO_3 3,802 bei 18° (Kremers fand 3,979 und Ditte 2,601); für *Tellurdioxyd* TeO_2 5,7559 bei 12,5° und 5,7841 bei 14° (Schafarik fand 5,93); für *Tellurtrioxyd* TeO_3 5,0704 bei 14,5° und 5,0794 bei 10,5°, eine andere Probe gab 5,1118 bei 11°; für schwach erhitztes *Baryumtellurat* $BaTeO_4$ 4,5486 bei 10,5° und 4,5305 bei 10°, eine andere Probe gab 4,4811 bei 16°, das spec. Gewicht des unerhitzten nur bei 200° getrockneten Salzes liegt in der Nähe von 4,2.

J. W. Mallet (1) fand die *Dichte des festen Quecksilbers* bei dem Gefrierpunkt von — 38,85° zu 14,1932 bezogen auf Wasser von 4°.

E. Gosselin (2) construirte ein *Densimeter*, welches durch

(1) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 71; Phil. Mag. [5] **4**, 145; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 1877, **1**, 383. — (2) Compt. rend. **85**, 457.

eine einfache Ablesung annähernd das spec. Gewicht eines festen Körpers giebt.

A. C. Christomanos (1) beschreibt eine neue Methode zur Bestimmung des *specifischen Gewichts zersetzlicher* fester und flüssiger *Körper*, insbesondere des *Jodtrichlorids*, bei welcher sich die Gewichts- und Volumbestimmungen auf den durch Wägungen zu ermittelnden Gewichtsunterschied gleicher Volume Kohlensäure und Chlor zurückführen. Demgemäfs ist die Genauigkeit eine so geringe, dafs nicht bedeutende Abweichungen in der vierten Decimale beim Volum das gesuchte spec. Gew. so beträchtlich beeinflussen, dafs Christomanos selbst es nicht wagt, die für das Jodtrichlorid gefundene Zahl 3,1107 als das richtige spec. Gewicht zu bezeichnen.

K. Karmarsch (2) giebt eine Zusammenstellung und nähere Betrachtung von Ermittelungen bezüglich der *Volumsänderungen bei Metalllegirungen und Mischungen von Flüssigkeiten.*

Nach Versuchen von J. D. van der Waals (3) ist die Temperatur, bei der ein *Dichtemaximum des Wassers* eintritt, bei höheren Drucken eine niedrigere als bei gewöhnlichem Druck.

L. Calderon (4) fand folgende Dichten von *Lösungen des Resorcins,* welche $^1/_2$, 1 und $1^1/_2$ Aeq. in 1 l enthielten :

Gehalt in 1 l	Dichte bei 0°	Dichte bei 10°	Dichte bei 100°
$^1/_2$ Aeq.	1011,48	1011,11	964,05
1 Aeq.	1023,17	1022,28	976,64
$1^1/_2$ Aeq.	1034,06	1033,82	987,41.

Nach E. Gerland (5) ist die verbreitete Ansicht, dafs Archimedes das *Aräometer* erfunden habe, durch nichts beglaubigt; wahrscheinlich sei es im vierten Jahrhundert n. Chr. und zwar zunächst zu medicinischen Zwecken zuerst construirt worden.

H. Werner (6) hebt Nachtheile des Hirsch'schen (7)

(1) Ber. 1877, 782 bis 789. — (2) Dingl. pol. J. 226, 329, 441, 561. — (3) Arch. néerland. 12, 457 bis 469; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 1877, 1, 511. — (4) Compt. rend. 84, 1164. — (5) Ann. Phys. [2] 1, 150. — (6) Arch. Pharm. [3] 10, 137 bis 145. — (7) JB. f. 1876, 1053.

Normalaräometers gegenüber der Westphal'schen Waage hervor. — Hierauf giebt B. Hirsch (1) einige Gegenbemerkungen.

G. Westphal (2) wendet sich gegen die Bemängelungen der von Ihm nach dem Mohr'schen Princip construirten Waagen durch B. Hirsch (3). — E. Reichardt (4) erkennt den hohen Grad der Genauigkeit der von Hirsch beschriebenen Einrichtung an, möchte aber den von G. Westphal in Celle jetzt gefertigten spec. Gewichtswaagen nach Mohr mindestens dieselbe Genauigkeit und leichte Handhabung einräumen.

Nach vergleichenden Versuchen von C. Schneider (5) ist dem Normal-*Aräometer* nach Hirsch (6) und Zorn der erste Platz unter allen bis jetzt existirenden Instrumenten zur Bestimmung des spec. Gewichts von Flüssigkeiten einzuräumen. Die zu große Enge des Cylinders, welche bei sehr dicken (Glycerin) und spec. sehr schweren (Schwefelsäure) Flüssigkeiten störend wirkt, läßt sich leicht abstellen. Ferner sind die kleineren Gewichte besser aus Platin zu fertigen als aus Argentan.

Berthelot, Coulier und d'Almeida (7) haben das Verfahren der Verificirung der Beaumé'schen *Aräometer* näher auseinandergesetzt, da diese Instrumente, wie sie aus den Händen der Anfertiger hervorgehen, selten unter einander übereinstimmen.

J. Habermann (8) hat die *Dumas'sche* Methode der *Dampfdichtebestimmung* durch Verbindung des Glasballons mit einer als Vorlage dienenden Kugelröhre und dieser mit einer Wasserstrahlpumpe mit Quecksilbermanometer so modificirt, daß die Bestimmung bei einer den Siedepunkt des Körpers niemals übersteigenden Temperatur ausgeführt werden kann, dazu weni-

(1) Arch. Pharm. [3] 11, 16. — (2) Arch. Pharm. [3] 10, 332. — (3) JB. f. 1876, 1058. — (4) Arch. Pharm. [3] 10, 338. — (5) Arch. Pharm. [3] 10, 38. — (6) JB. f. 1876, 1058. — (7) Arch. Pharm. [3] 11, 429 bis 432; Ausz. aus dem Repertoire de Pharmacie 1, 623. — (8) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 74, 423 bis 430, nebst Zeichnung; Phil. Mag. [5] 4, 461 bis 468; Ann. Chem. 187, 341.

ger als 1 g Substanz erforderlich ist und die gröfste Menge der letzteren leicht und frei von aller Verunreinigung wiedergewonnen wird. Derselbe hat sich zur Aufgabe gestellt, diese Modification auch für jene Fälle anwendbar zu machen, wo einerseits das Oelbad und andererseits das Quecksilberthermometer nicht mehr ausreichen.

G. Goldschmiedt und G. Ciamician (1) haben die von V. Meyer (2) beschriebene Methode der *Dampfdichtebestimmung* hochsiedender Körper für Substanzen angewandt, deren Siedepunkt unterhalb 300° liegt, wobei man also Quecksilber als Sperrflüssigkeit anwenden kann, von welchem beim Erhitzen ein Theil durch ein seitlich angeschmolzenes Rohr ausfliefst, der gewogen wird und zur Berechnung des Dampfvolums dient. — A. W. Hofmann (3) macht darauf aufmerksam, dafs Er (4) schon vor 16 Jahren nach dieser Methode gearbeitet habe mit dem bei 243° siedenden Triäthylphosphinoxyd und dafs P. W. Hofmann (5) eine nach diesem Verfahren ausgeführte Dampfdichtebestimmung des bei 293° siedenden Azobenzols veröffentlicht habe. A. W. Hofmann ist auf die damals in Aussicht gestellte ausführliche Beschreibung des Verfahrens später nicht mehr zurückgekommen, da W. M. Watts (6) das Deplacirungsprincip in etwas veränderter Form für die Bestimmung der Dampfdichten zum Gegenstande einer ausführlichen Mittheilung gemacht hatte. — V. Meyer (7) weist darauf hin, dafs Er in Seiner Abhandlung die früheren Untersuchungen ähnlicher Richtung citirt habe, unter welchen sich auch diejenige von Wertheim (8) befindet.

M. P. Muir und Sugiura (9) lassen in dem Hofmann'schen (10) *Dampfdichtebestimmungsapparat* die Kautschukplatte

(1) Ber. 1877, 641; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **75**, 481. — (2) JB. f. 1876, 26. — (3) Ber. 1877, 962. — (4) Ann. Chem. Pharm. 1861, Suppl. **I**, 9. — (5) JB. f. 1860, 354; Ann. Chem. Pharm. 1860, **115**, 364. — (6) JB. f. 1867, 31. — (7) Ber. 1877, 1070. — (8) JB. f. 1862, 367; f. 1868, 437; Ann. Chem. Pharm. **123**, 173; **127**, 81; **130**, 269. — (9) Chem. Soc. J. 1877, **2**, 140 bis 144. — (10) JB. f. 1876, 25.

weg und lesen die Höhe der Quecksilbersäule mittelst des Kathetometers ab, wenn die Röhre hinreichend abgekühlt ist.

G. Recknagel (1) begründet und beschreibt eine manometrische Methode zur *Bestimmung des spec. Gewichts der Gase.* Dieselbe beruht auf folgendem Princip : Von zwei gleich hohen vertical aufgestellten Röhren, welche oben offen sind, unten aber communiciren und durch Flüssigkeit von einander abgesperrt sind, möge die eine atmosphärische Luft, die andere ein beliebiges Gas enthalten. Dann wird im Falle des Gleichgewichts die Sperrflüssigkeit in demjenigen Schenkel höher stehen, welcher das specifisch leichtere Gas enthält, und zwar ist, wenn man Wasser anwendet, die in Millimetern ausgedrückte Niveaudifferenz gleich der in Kilogrammen ausgedrückten Gewichtsdifferenz zweier Gassäulen, welche 1 qm zur Grundfläche und die Höhe der Röhren selbst zur Höhe haben. Die zum Vergleich hinzugedachte Röhre, welche die Luftsäule enthalten soll, kann auch fehlen, insofern dann die über dem einen Niveau der Sperrflüssigkeit ohnediefs befindliche freie Luft die gleichen Dienste thut. Dadurch reducirt sich der Apparat auf eine Röhre, welche das zu untersuchende Gas enthält und oben offen, unten durch eine Sperrflüssigkeit von der umgebenden Luft abgeschlossen ist. Ferner ist es zweckmäfsig, die starre Verbindung zwischen der Versuchsröhre und dem manometrischen Apparat zu lösen und ein selbständiges, in Augenhöhe fest aufgestelltes Differentialmanometer durch einen Kautschukschlauch mit der Versuchsröhre zu verbinden. Recknagel beschreibt näher zwei verschiedene Formen in einander überführbarer Differentialmanometer, erläutert das Versuchsverfahren, zeigt durch an Leuchtgas und an Kohlensäure vorgenommene Belegbestimmungen die erreichbare Genauigkeit und bespricht die Fehlerquellen. Als geeignetste Sperrflüssigkeit erwies sich Petroleum. Vergleicht man die beschriebene Methode mit den beiden bisher bekannten, so steht sie der Methode der Wägungen an erreichbarer Genauigkeit

(1) Ann. Phys. [2] **2**, 291 bis 304.

jedenfalls nach, übertrifft dieselbe aber weitaus an Einfachheit, so dafs sie zu den leichtesten Vorlesungsversuchen gezählt werden darf, zur Demonstration der Dichtigkeit eines Gases, zum Nachweis, dafs die Dichtigkeit erwärmter Luft unter gleichem Drucke geringer ist als die der kälteren, für welchen Zweck die Versuchsröhre einen Dampfmantel erhält. In ähnlicher Weise kann die Dichtigkeit der Dämpfe bestimmt werden, welche sich bei Atmosphärendruck aus siedenden Flüssigkeiten entwickeln. Der Dampf ist dann sowohl durch die Röhre als durch den Mantel zu leiten. Die beschriebenen Apparate können in zweckentsprechender Ausführung von dem Münchener Mechaniker Carl Stollnreuther bezogen werden.

V. Meyer (1) hat für die von Ihm (2) als Sperrflüssigkeit für *Dampfdichtebestimmungen* benutzte Wood'sche *Legirung*, nachdem das Metallgemisch während Monaten oftmals im Schwefeldampf erhitzt worden war, genau den gleichen Schmelzpunkt und das gleiche spec. Gewicht gefunden.

V. Meyer (3) hat Sein (4) Verfahren der *Dampfdichtebestimmung* auch niedrigeren Temperaturen und der Anwendung des Quecksilbers, anstatt der Wood'schen Legirung, anbequemt. An Stelle des Schwefeldampfs dient zur Erhitzung je nach dem Siedepunkte der Substanz der Dampf von Wasser, Anilin, Aethyl- und Amylbenzoat (5); für noch höhere Temperaturen von Diphenylamin. Die Heizflüssigkeit, von welcher man nicht mehr als 50 bis 60 ccm bedarf, kommt in einen dünnwandigen Glaskolben, dessen Kugel etwa 80 ccm fafst, während der Hals bei einer Länge von 750 mm einen Durchmesser von etwa 42 mm hat. Das aus dünnem Glas gefertigte U-förmige Gefäfs, in welches die zu untersuchende Substanz und das Quecksilber gebracht wird, fafst etwa 35 ccm, sein schmäleres Schenkelrohr hat eine lichte Weite von 6 mm, am weiteren ist oben eine Capillare angebracht, welche nach Einfüllung des Quecksilbers

(1) Ber. 1877, 1275 (Corresp.). — (2) JB. f. 1876, 26. — (3) Ber. 1877, 2068. — (4) JB. f. 1876, 26. — (5) JB. f. 1876, 25.

zugeschmolzen wird. Dasselbe wird dann in den Dampfmantel gehängt an einem dünnen Draht, welcher an einem Stativ befestigt wird. Das Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers und somit das Dampfvolum wird durch Wägen des Gefäfses vor und nach dem Erhitzen bestimmt. Der Abstand des bei nachherigem Oeffnen der Capillaren und geeignetes Neigen des Apparats, so dafs das engere Schenkelrohr sich ganz mit Quecksilber füllt, sich herstellenden Quecksilberniveaus im weiteren Schenkel bis zum Ende des schmalen Schenkelrohrs wird der den Barometerstand angebenden Millimeterzahl zugefügt. Die Dampftemperatur braucht beim Versuch nicht festgestellt zu werden, da die Siedepunkte der Heizflüssigkeiten bekannt sind. Bei Anwendung von Amylbenzoatdampf ist die Dampftemperatur = 253°, von Diphenylamindampf = 290° zu setzen, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, da die Siedepunkte dieser Flüssigkeiten von dem des in sie ausgeflossenen Quecksilbers nicht allzuweit entfernt sind und nach den neuen Versuchen von Alex. Naumann (1) die Siedepunkte von Gemengen mit einander nicht mischbarer Flüssigkeiten eine nicht unerhebliche Depression gegen die der einzelnen Substanzen zeigen. Die Dämpfe der im Kolben siedenden Flüssigkeit condensiren sich weit unter dem Ende des Kolbenhalses.

P. Perrenoud (2) hat die V. Meyer'sche Methode der Dampfdichtebestimmung für niedrigere, im Oelbad herzustellende Temperaturen, insbesondere für 260° abgeändert. Zur Berechnung wurde für 1 g Legirung der Ausdehnungsverlust von 98° bis 260° zu 0,0169 und das Volum bei 260° zu 0,1064 ccm gefunden.

L. Troost (3) hat die folgenden Dampfdichten von *Chloralalkoholaten* gefunden :

(1) Dieser JB. S. 59. — (2) Ann. Chem. 187, 77. — (3) Compt. rend. 85, 144.

	Temperatur	Druck	Dichte beob-achtet	Dichte berechnet für 8 Vol.
Chloralmethylat	99,8°	282mm	2,92	3,1
Chloraläthylat	99,3	254,8	3,36	3,85
Chloralamylat	127,5	259	3,98	4,08.

R. Anschütz und C. Schultz (1) haben zur bequemen *Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte* einen einfachen Apparat vorgeschlagen, der aus einem Kolben besteht, in dessen Hals ein langer ziemlich weiter Reagenscylinder eingeschmolzen ist. Der Kolben wird zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure oder mit geschmolzenem Paraffin gefüllt durch eine Tubulatur, in welche sowohl ein offenes Glasrohr als eine Chlorcalciumröhre eingeschliffen sind. Die zu prüfende Substanz wird in einem sog. Schmelzpunktröhrchen neben das Thermometer in den eingeschmolzenen Reagenscylinder gestellt und der Apparat auf einem doppelten Drahtnetz allmählich erhitzt, bei eingesetztem eingeschliffenem Glasrohr, welches bei Anwendung von Schwefelsäure nach der Abkühlung mit dem Chlorcalciumrohr vertauscht wird, um das Anziehen von Wasser durch die Schwefelsäure zu verhüten. In dem benutzten Apparat wurde die Schwefelsäure seit einem halben Jahr nicht erneuert und thut noch immer ihre Dienste. Dabei wird man von ihren schädlichen und unangenehmen Dämpfen gar nicht belästigt, wiewohl Schmelzpunkte von 41° bis zu 277° bestimmt wurden. Dr. Geifsler in Bonn hat die Anfertigung des Apparats übernommen.

Th. Carnelley (2) hat *hohe Schmelzpunkte* auch (3) nach einer Methode bestimmt, die auf folgendem Princip beruht: Bringt man drei Metallsalze A, B und C, von welchen A vor B und B vor C schmilzt, auf einem kalten Block von glattem Eisen in eine Muffel von einer constanten hohen Temperatur, und ist x die Anzahl von Secunden, welche zwischen dem Schmelzen von A und von B, y diejenige welche zwischen dem

(1) Ber. 1877, 1800. — (2) Chem. Soc. J. 1877, 1, 365 bis 388. — (3) JB. f. 1876, 30.

Schmelzen von A und von C verstreicht, so ist das Verhältnifs y : x annähernd constant für die nämlichen drei Salze, welches auch die Temperatur der Muffel ist, wenn sie nur den Schmelzpunkt von C beträchtlich übersteigt. Hiernach läfst sich durch den Vergleich mit Salzen von bekanntem Schmelzpunkt der hoch gelegene Schmelzpunkt eines Metallsalzes bestimmen. Die nachstehende Tabelle enthält die Mittelwerthe vergleichender Versuche nach dieser „Zeitmethode“ und der früheren (1) Methode „der specifischen Wärme“ :

Salz:	$HgCl_2$	$NaNO_3$	AgBr	TlJ	AgCl	AgJ	NaJ	$CaBr_2$	Li_2CO_3	KBr	NaBr	$CaCl_2$	NaCl
Zeitmethode :	320	345	453	472	490	591	654	707	699	733	731	745	815
Methode der spec. Wärme :	315	345	453	466	477	554	661	710	729	788	742	753	811

Carnelley hält das auf die spec. Wärme gegründete Verfahren für genauer, weil die nach demselben erhaltenen Werthe für das nämliche Salz unter einander näher kommen als diejenigen nach der Zeitmethode.

A. Baeyer (2) macht auf *Regelmäfsigkeiten im Schmelzpunkt homologer Verbindungen* aufmerksam. In der Oxalsäurereihe wie in der Reihe der normalen Fettsäuren hat ausnahmslos ein Glied mit einer unpaaren Anzahl von Kohlenstoffatomen einen niedrigeren Schmelzpunkt als das um ein Kohlenstoffatom reichere. In der Oxalsäurereihe steigt der Schmelzpunkt der Säuren mit unpaaren Kohlenstoffzahlen, während jener der paaren fällt, so dafs die beiden Reihen sich einem gewissen mittleren Werth nähern. In der Fettsäurereihe steigen die Schmelzpunkte in beiden, der paaren und unpaaren Reihe mit Ausnahme der ersten Glieder. Die folgende Tabelle, deren Zahlen Fittig's Lehrbuch entlehnt sind, zeigt diefs :

Schmelzpunkte der Glieder der Oxalsäurereihe :

Normale Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$ ..	180°	Normale Brenzweinsäure	$C_5H_8O_4$ ...	97°
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$ ...	148°	α-Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$ ...	103°
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$ ...	140°	Azelaïnsäure	$C_9H_{16}O_4$ ...	106°
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$ ..	127°	Brassylsäure	$C_{11}H_{20}O_4$ ..	108°

(1) JB. f. 1876, 30. — (2) Ber. 1877, 1286.

Schmelzpunkte der Glieder der Reihe der normalen Fettsäuren :

$C_2H_4O_2$	. . . + 17°	$C_3H_6O_2$	. . . bleibt flüssig
$C_4H_8O_2$	. . . 0°	$C_5H_{10}O_2$	. . . „ „
$C_6H_{12}O_2$	. . . — 2°	$C_7H_{14}O_2$	. . . — 10,5°
$C_8H_{16}O_2$	. . . + 16°	$C_9H_{18}O_2$	. . . + 12°
$C_{10}H_{20}O_2$	. . . + 30°	—	
$C_{16}H_{32}O_2$	. . . + 62°	$C_{17}H_{34}O_2$	. . . + 59,9°
$C_{18}H_{36}O_2$	. . . + 69,2°	—	

R. Pictet (1) hat die verschiedenen Arten der *Krystallisation des Wassers* und die Ursachen des verschiedenen *Aussehens des Eises* untersucht. Mittelst einer Eismaschine wurde eine wässerige Glycerinlösung auf einer Temperatur unter 0° erhalten und in dieses nicht frierende Bad Eisenblechgefäße mit Wasser eingesetzt. Es ergab sich Folgendes : 1) Bildet sich das Eis zwischen 0° und — 1,5°, so ist es durchsichtig wie das natürliche Eis. 2) Hat die abkühlende Flüssigkeit eine Temperatur unter — 3°, so ist das Eis weifslich und von geringerer Dichte. Mit der Gröfse der Kälte nimmt die weifsliche Farbe zu und die Dichte ab. 3) Die gröfste Cohäsion besitzt das durchsichtigste Eis. 4) Die sämmtlichen Eisarten besitzen einen gleichen Schmelzpunkt und gleiche Schmelzwärme. Die Ursachen der Undurchsichtigkeit des Eises sind kleine mechanisch eingeschlossene Luftblasen von 0,01 bis 0,5 mm Durchmesser und eine unregelmäfsige Anordnung der elementaren Eiskrystalle. Th. Turrettini hat gefunden, dafs das Eis selbst bei den niedrigsten Temperaturen vollkommen durchsichtig und klar wird, wenn man durch die flüssige Masse einen Luftstrom leitet, welcher die kleinen Luftbläschen mitreifst.

A. P. N. Franchimont (2) fand, dafs reiner *Aether nicht gefriert* bei uns zugänglichen Temperaturen, wie die in fester Kohlensäure und Aether, in Einklang mit den Beobachtungen von Thénard und Mitschell. Wurde gewöhnlicher Aether, der also Alkohol und Wasser enthält, auf — 31° und niedriger

(1) N. Arch. ph. nat. 59, 154 bis 175; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 1877, 1, 614. — (2) Ber. 1877, 880.

abgekühlt, so bildeten sich weiſse Flocken, die aber, einmal entstanden, sich nicht vermehrten. Dasselbe war der Fall als Aether angewandt wurde, der durch mehrmaliges Schütteln mit groſsen Wassermengen und nachheriges Abdestilliren von Alkohol befreit, aber mit Wasser gesättigt war. Die Temperatur, bei der sich die Krystalle bilden, liegt um so niedriger und ihre Menge ist desto geringer, je weniger Wasser im Aether enthalten ist. Ein vollständiges Festwerden bei — 44° zu einer krystallinischen Masse, wie es Fourcroy und Vauquelin zu Anfang dieses Jahrhunderts angegeben haben, konnte nie beobachtet werden, und wäre daraus vielleicht auf das Bestehen eines Aetherhydrats bei niedriger Temperatur zu schlieſsen gewesen.

Berthelot (1) hat einen Apparat zur *Bestimmung des Siedepunkts* durch eine Zeichnung veranschaulicht. Der lange Hals des Siedekolbens ist von einem weiteren Glasmantel umgeben und überragt, durch dessen oberen Stopfen das Thermometer in das Siedegefäſs herabgeht, während der untere Stopfen vom Hals des Siedekolbens durchsetzt wird und ferner von einem nach unten führenden und seitlich gebogenen Glasrohr zum Abzug der Dämpfe und condensirter Flüssigkeit.

P. T. Main (2) beschreibt ein Verfahren nebst Vorrichtung zur genauen Ermittelung des *Siedepunkts* bei 760 mm mit kleinen Flüssigkeitsmengen, wenn derselbe vorher bekannt war oder annähernd bestimmt wurde. Er fand für *Aether*, welcher von Wasser und Alkohol durch Natrium befreit worden war, 34,8°; für *Chloroform* 61,1° bis 61,5°; für *Alkohol* 78,05°, nach Befreiung von Wasser durch Natrium 78°, nach Reinigung durch Aetzkalk 78,1°; für *Kohlenstofftetrachlorid*, ungereinigt und nicht destillirt 76,3°, erstes Destillat 76,25° und letztes Destillat 76,5°, nach Befreiung von Spuren von Wasser durch Sieden mit Natrium erstes Destillat 76,5° und gegen Ende der Destillation 76,6°. Der mögliche Irrthum soll keine 0,3° betragen und vor-

(1) Ann. chim. phys. [5] **12**, 562. — (2) Chem. News **35**, 59.

wiegend der Ungenauigkeit der Ablesung von Thermometer und Barometer zuzuschreiben sein.

Al. Handl und R. Pribram (1) beschreiben ebenfalls ein Verfahren, welches die *Siedepunktsbestimmungen* unabhängig vom äufseren Luftdruck macht.

A. Wüllner (2) macht in Bemerkungen über die durch Einleiten von Wasserdampf in Salzlösungen hervorgerufene Temperatur und über die *Temperatur* des aus Salzlösungen entweichenden *Dampfs* gegenüber den Mittheilungen von F. C. G. Müller (3) darauf aufmerksam, dafs Faraday (4) schon vor 54 Jahren Versuche beschrieben hat, bei denen ein Thermometer, dessen Kugel mit Salz bestreut und dann einem aus Wasser sich entwickelnden Dampfstrome ausgesetzt wurde, stets eine höhere Temperatur als 100° annahm; dafs Gay-Lussac als Redacteur in Bemerkungen zu der Abhandlung Faraday's zunächst behauptet, dafs die in derselben enthaltene Thatsache schon seit längerer Zeit in Frankreich bekannt gewesen sei, dafs man daselbst auch die Lösungen von Salzen durch Wasserdämpfe bis zu den Temperaturen erwärmt habe, bei welcher sie kochen, also bis zu Temperaturen, die höher sind als die der eingeleiteten Dämpfe; und dafs schliefslich Gay-Lussac versichert, dafs nach unwiderleglichen Versuchen die Temperatur des von irgend einer Flüssigkeit gelieferten Dampfs unter irgend welchem Druck genau diejenige der unmittelbar mit dem Dampf sich berührenden Flüssigkeitsschicht sei. Nach Wüllner folgt aus der Thatsache, dafs Dampf von 100° beim Einleiten in eine Salzlösung condensirt wird, dafs aus der Lösung sich nicht gesättigter Dampf von 100° entwickeln kann. Magnus halte ausdrücklich, und ganz mit Recht, Seine Versuche für völlig beweisend, dafs die Ansicht, die Temperatur der aus den siedenden Salzlösungen entweichenden Dämpfe sei 100°, unrichtig sei. Wenn Müller schliefslich glaube, Wüllner's eigene Versuche über die Spannung der

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76, 7 bis 18. — (2) Ber. 1877, 256. — (3) JB. f. 1876, 33. — (4) Ann. chim. phys. 1822.

Wasserdämpfe von Salzlösungen ständen der Ansicht, dafs der Dampf der siedenden Salzlösung die Temperatur 100° habe, nicht entgegen, so habe Derselbe wohl übersehen, dafs Er (Wüllner) gezeigt habe, dafs der Dampf über einer Salzlösung bei der Temperatur 100° einen kleineren Druck ausübt als den der Atmosphäre.

Auch L. Pfaundler (1) wendet sich gegen die Ausführungen von F. C. G. Müller und versucht die Thatsache, dafs das Thermometer auch dann, wenn es gegen das vom Stiel herabrinnende Wasser geschützt wird, fast immer noch mit condensirtem Wasser sich bedeckt, durch die bei einer herrschenden Mitteltemperatur immerhin verschiedenen Bewegungszustände der einzelnen Wassermoleküle zu erklären, deren lebendige Kraft durch günstige Zusammenstöfse so verringert werden könne, dafs zwei oder mehrere derselben beim Begegnen sich nicht mehr trennen, sondern zu einer Wasserpartikel vereinigt bleiben.

F. C. G. Müller (2) glaubt auf weiter mitgetheilte, frühere (3) und noch zu veröffentlichende Versuche gestützt erfolgreich den Satz vertreten zu können, dafs die in kochenden Salzlösungen aufsteigenden Dampfblasen im Moment ihrer Bildung nur 100° warm sind und erst nachträglich durch Leitung je nach der Höhe des Bades mehr oder weniger überhitzt werden, und sich folglich genau so verhalten, wie von aufsen eingeleiteter normaler Wasserdampf. Die theoretischen Entwicklungen Pfaundler's (4) ständen fast sämmtlich mit den Thatsachen im Widerspruch und die gewagte Annahme von Molekülen mit einer unter 100° liegenden Temperatur in einem Strome überhitzten Wasserdampfs sollte gar eine Thatsache erklären, welche nicht existire.

G. Baumgartner (5) beobachtete folgende Verhältnisse der *Verdampfungs*geschwindigkeiten nachbenannter Flüssigkeiten in verschiedene Gase bei gewöhnlicher Temperatur :

(1) Ber. 1877, 463 bis 468. — (2) Ber. 1877, 1827. — (3) JB. f. 1876, 32. — (4) Dieser JB. vorstehend. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 75, 313 bis 319, nebst Berichtigung 689.

	in Luft	in Kohlensäure	in Wasserstoff	in Leuchtgas
Für Aether	1	0,80	3,33	1,50
„ Schwefelkohlenstoff	1	0,81	3,35	1,60
„ Chloroform	1	0,64	3,65	1,69
„ Alkohol	1	—	3,58	1,80.

Derselbe (1) hat zur Erforschung des Einflusses der Temperatur auf die *Verdampfungs*geschwindigkeit von Flüssigkeiten Beobachtungen angestellt über die Verdampfung des *Schwefelkohlenstoffs* in Wasserstoff, in Leuchtgas, in Luft und in Kohlensäure. Er will die Versuche wiederholen mit einer kleinen Abänderung, welche noch gröſsere Genauigkeit verspricht.

A. Winkelmann (2) setzt bezüglich der *Dampfspannungen homologer Reihen* an die Stelle des Dalton'schen Gesetzes, dessen Unrichtigkeit man erkannt hat, folgendes Gesetz : Geht man bei einer Reihe homologer Flüssigkeiten von Temperaturen aus, die gleichen Spannkräften angehören, so bilden die Temperaturdifferenzen, welche gleichen Druckdifferenzen entsprechen, eine arithmetische Reihe, in der Weise, daſs die Siedepunktsdifferenz bei homologen Reihen wächst mit dem Drucke, bei welchem die Siedepunkte bestimmt werden. Als Belege sind die Landolt'schen (3) Beobachtungen benutzt.

Nach Guthrie (4) ist die *Wasserdampfspannung* eines Alaunkrystalls oder einer gesättigten Salzlösung in dem Torricelli'schen Vacuum geringer als diejenige des reinen Wassers, während Lösungen von Leim, arabischem Gummi oder sonst eines Colloïds genau den gleichen Betrag geben. Derselbe wendet zur Bestimmung eine 33 Zoll lange U-röhre an, deren eines Ende umgebogen ist und in eine capillare Oeffnung ausläuft und an der U-biegung eine Kugel sich befindet. Wenn die zu prüfende Substanz am offenen Ende eingeführt ist, nachdem der Apparat

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **75**, 679 bis 688. — (2) Pogg. Ann. n. F. **1**, 430 bis 437. — (3) JB. f. 1868, 32 bis 36. — (4) Chem. News **35**, 83.

mit Quecksilber gefüllt, umgekehrt und das überschüssige Metall ausgeflossen war, so giebt das durch die capillare Oeffnung ausgetriebene Quecksilber ein Maafs für den Betrag der Depression.

Alex. Naumann (1) hat die *Destillation von mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten durch eingeleiteten Wasserdampf* untersucht. Geprüft wurden Benzol, Toluol, Terpentinöl, Kohlenstofftetachlorid, Nitrobenzol, Aethylbromid, Aethylbenzoat und Naphtalin, von welchen die drei ersteren specifisch leichter, die fünf letzteren specifisch schwerer sind als Wasser. Als Siedegefäfs diente für die specifisch leichteren Flüssigkeiten eine aufrecht gestellte tubulirte Vorlage, in welche die Wasserdämpfe unten von der Seite eingeleitet wurden, so dafs während der ganzen Destillation die Mündung des Dampfleitungsrohrs niemals in das angesammelte condensirte Wasser herabreichte, sondern sich in der über demselben stehenden Füssigkeit befand, welche ein trübes Gemenge von Wassertröpfchen mit der anderen Flüssigkeit darstellte. Für die schwereren Flüssigkeiten wurde zur Verringerung der anzuwendenden Menge auch ein nach unten sich verengendes cylindrisches Rohr benutzt. Das überdestillirende Flüssigkeitsgemenge wurde in graduirten Glasröhren aufgefangen und nach vollständiger Scheidung des Wassers von der anderen Flüssigkeit wurden die Volume der beiden Flüssigkeiten bestimmt; nur bei den Versuchen mit Naphtalin wurden die Gemengbestandtheile gewogen. Unter den genannten Versuchsumständen ergaben sich folgende allgemeine Regelmäfsigkeiten für jedes der acht untersuchten Flüssigkeitsgemenge: 1) eine constante, unterhalb derjenigen des niederst siedenden Bestandtheils liegende Siedetemperatur; 2) ein constantes Mengenverhältnifs der beiden überdestillirenden Gemengtheile; 3) das in den bekannten, aus der normalen Dampfdichte abgeleiteten Molekulargewichten ausgedrückte Mengenverhältnifs der beiden überdestillirenden Bestandtheile ist gleich dem Verhältnifs der Dampfspannungen der beiden Gemengtheile bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur; 4) die Temperatur des Dampf-

(1) Ber. 1877, 1421, 1819, 2014, 2099.

gemenges übersteigt meist diejenige des Flüssigkeitsgemenges. Das Statthaben dieser Gesetzmäſsigkeiten ist unabhängig von der Höhe des über dem siedenden Gemenge sich befindenden und von der Dampfmischung erfüllten Raums, setzt aber voraus, daſs die über dem eintretenden Wasserdampf befindliche Flüssigkeitsschicht bei mäſsig rascher Destillation nie unter 50 mm herabsinkt. Die nachfolgende Tabelle enthält die Mittelwerthe aus den zahlreichen Einzelbeobachtungen :

Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf :

Substanz	Molekular-formel	Specifisches Gewicht	Siedetemperatur der Substanz für sich (uncorr.)	Siedetemperatur des Flüssigkeitsgemenges	Siedetemperatur des Dampfgemenges	Barometerstand (corr.) mm	Mengenverhältniſs in Molekulargew. d. Wassers zur Subst. im Dest. $\frac{g}{m} : \frac{G}{M}$	Verhältniſs der Dampfspannung d. Wassers zu derjenigen d. Flüssigkeit bei d. Dampfgemengtemperat. p : P
Benzol	C_6H_6	0,8773	79,5°	68,5°	69,1°	742	0,41	0,42
Toluol	C_7H_8	0,8657	108,5	82,4	84	752	1,27	1,26
Terpentinöl . . .	$C_{10}H_{16}$	0,8827	160	93,2	94,8	745,5	6,6	5,88
Kohlenstofftetrachlorid	CCl_4	1,599	76,1	65,7	66,7	747	0,36	0,36
Nitrobenzol . . .	$C_6H_5NO_2$	1,2060	208	98,6	99	758	38,5	33,3
Aethylbromid . . .	C_2H_5Br	1,4069	72	87	87	741	0,064	0,065
Aethylbenzoat . .	$C_2H_5C_7H_5O_2$	1,048	213	98,7	99,1	751	49,91	45,99
Naphtalin	$C_{10}H_8$	—	218	97,4	98,8	750	38,98	36,4

Naumann hat nun weiter auf das unter 3) aufgeführte und durch die beiden letzten Columnen der vorstehenden Tabelle erwiesene Erfahrungsgesetz eine *Methode der Molekulargewichtsbestimmung* durch Destillation oder Sublimation in indifferenten Dämpfen oder Gasen gegründet. Bezeichnet g das Gewicht des einen Bestandtheils des Destillats, m sein Molekulargewicht und p seine Dampfspannung bei der Siedetemperatur t des Gemenges unter dem Barometerstand b; ferner G das Gewicht des anderen Bestandtheils des Destillats, M sein Molekulargewicht und P seine Dampfspannung ebenfalls bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur, so ist also

$$\frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}} = \frac{p}{P}.$$

Aus dieser Gleichung folgt, wenn das *Molekulargewicht* M gesucht wird :

$$M = \frac{m\,G\,p}{g\,P}.$$

Ist der eine Körper Wasser, so ist m = 18, p aus der Tabelle der Wasserdampfspannungen von Regnault (1) zu ersehen, g und G sind die im Destillat bestimmten Gewichtsmengen von Wasser und dem fraglichen Körper, ferner ist P = b — p. Besitzt ein ohne Zersetzung nicht siedender flüssiger oder fester Körper bei irgend welchen Temperaturen eine Dampfspannung von nur wenigen Millimetern, so wird sich wohl in den meisten Fällen eine andere innerhalb dieser Temperaturen siedende Substanz finden lassen, in welcher der fragliche Körper sich nicht löst und in deren Dampf dann die Verflüchtigung stattfindet, wonach in der dargelegten Weise das Molekulargewicht erschlossen wird. Es liegt die Bedeutung dieses Verfahrens der Molekulargewichtsbestimmung vorwiegend darin daß es da einzutreten verspricht, wo die bekannten Methoden im Stich lassen.

(1) Mémoires de l'académie 1847, **21**, 624 bis 633.

C. Puschl (1) hat eine theoretische Abhandlung veröffentlicht über den inneren Zustand und die latente Wärme der *Dämpfe*.

J. D. van der Waals (2) giebt mathematische Entwicklungen über die relative Anzahl der Stöfse, welche ein Molekül erfährt, je nachdem es sich inmitten von bewegten oder von ruhend vorausgesetzten Molekülen befindet, und über den Einflufs, welchen die Dimensionen der Moleküle, in der Richtung der relativen Bewegung, auf die Anzahl dieser Stöfse ausüben. Derselbe (3) betrachtet ferner die Anzahl der Stöfse und den mittleren Abstand des Stofses in den Gasmischungen.

D. J. Korteweg (4) berechnet den mittleren Abstand des Stofses der Gasmoleküle, wenn man allen ihren Dimensionen Rechnung trägt, und ferner den Zuwachs der Spannung, welchen ein Gas erfährt in Folge des Stofses der Moleküle.

L. Boltzmann (5) hat in einer Abhandlung über die *Natur der Gasmoleküle* die Annahme fallen gelassen, dafs die Gasmoleküle sich wie Aggregate materieller Punkte, der Atome, verhalten, da dieselbe zu Resultaten führe, welche mit der Erfahrung nicht in Uebereinstimmung stünden, und setzt voraus, dafs es bei Berechnung der Stofswirkung der Moleküle nahezu erlaubt ist, das ganze Aggregat, welches wir als ein einzelnes Gasmolekül bezeichnen und welches aus verschiedenen Körper- und vielleicht auch Aetheratomen bestehen kann, als ein starres zu betrachten. Er findet, gestützt auf Seine früheren, von Maxwell und Watson verallgemeinerten Resultate, dafs dann das Verhältnifs der Wärmecapacitäten des Gases $1^2/_3$ sein mufs, so bald die Gasmoleküle Kugelgestalt haben, aber gleich 1,4 wird wenn die Moleküle die Form von starren Rotationskörpern die aber keine Kugeln sind, haben, und $1^1/_3$, wenn sie beliebig anders gestaltete starre Körper sind.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **75**, 745 bis 782. — (2) Arch. néerland. **12**, 201 bis 216. — (3) Arch. néerland. **12**, 217 bis 228. — (4) Arch. néerland. **12**, 241 bis 253 u. 254 bis 261. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **74**, 553 bis 560; im Ausz. Ann. Phys. **160**, 175; Phil. Mag. [5] **2**, 320.

G. Quincke (1) hat zur Prüfung der *Diffusion von Gasen durch Glas* in geschlossenen Glasröhren durch Berührung von Zink mit Schwefelsäure sich Wasserstoff und von kohlens. Kalk mit Schwefelsäure sich Kohlensäure entwickeln lassen. Der Druck ergab sich aus der Volumverminderung der durch einen Quecksilbertropfen abgesperrten Luft in einer communicirenden Capillarröhre. Derselbe betrug im ersteren Falle in verschiedenen Apparaten am ersten Tag 1,5 bis 10 atm, stieg in 5 Monaten auf 27 bis 54 atm und in 17 Jahren auf 25 bis 126 atm; im zweiten Falle am ersten Tag 21 atm, nach 5 Monaten 34 atm und nach 17 Jahren 44 atm. Während der ganzen Zeit wurden die Apparate mehrfach auf einer vortrefflichen Waage gewogen, es wurde aber für jeden stets genau dasselbe gleichbleibende Gewicht gefunden. Daher war keine merkliche Menge Wasserstoff oder Kohlensäure durch die Glaswände von 1,5 mm Dicke hindurchgetrieben worden. Trotz der negativen Resultate dieser Versuche möchte aber Quincke aus denselben nicht den Schlufs ziehen, dafs in der That die *Moleküle des Wasserstoffs und der Kohlensäure* gröfsere Dimensionen als die Moleküle oder Poren des Glases haben. Die Entfernung in der die Molekularkräfte des Glases auf die Gastheilchen wirken ist jedenfalls gröfser als die Dimensionen der Moleküle selbst. Die Porenwandungen des Glases können mit einer absorbirten Gasschicht überzogen sein, die durch die Nähe der festen Substanz selbst unbeweglich geworden ist und den Durchgang der Gastheilchen aus dem Inneren der Glasröhre in die freie äufsere Luft hindert. Es wäre auch denkbar, dafs in den Poren des Glases sich tropfbare Flüssigkeit mit stark gekrümmten Oberflächen befindet, die den Ausflufs des Gases verhindert, ähnlich wie unter gewöhnlichen Verhältnissen Quecksilber nicht aus den Poren eines hölzernen Gefäfses ausfliefst. — Ein ähnlicher Einwand läfst sich gegen die sonst so sinnreiche Methode von M. Traube (2) erheben,

(1) Ann. Phys. **160**, 118 bis 123; Phil. Mag. [5] **8**, 314. — (2) Reichert und du Bois-Reymond's Archiv 1867, 87.

die *relative Gröfse der Moleküle einer Substanz* zu bestimmen aus der Möglichkeit, durch eine sogenannte Niederschlagmembran hindurchzugehen.

Nach Berthelot (1) beweisen die vorerwähnten Versuche Quincke's nicht, dafs die *Wasserstoffentwicklung* durch Zink und Schwefelsäure durch den *Druck* aufgehört habe, sondern nur, dafs sie verlangsamt worden sei durch die Aenderung der Ausdehnung und Beschaffenheit der Angriffsfläche, indem das Metall sich mit einer fest anhaftenden Gasschicht bedecke, während sich die Säure in der Umgebung der Metallfläche sättige.

A. Kundt (2) weist nach, dafs die Versuche von Dufour (3) und von Merget (4) über die *Diffusion der Dämpfe* durchaus nicht in Widerspruch stehen mit Graham's Diffusionsgesetz, wonach Wasserdampf und feuchte Luft schneller diffundiren müssen als trockene Luft, sondern dafs bei den genannten Versuchen die trockene Luft nur scheinbar schneller diffundirt als die feuchte, indem der hinausdiffundirende Wasserdampf zum Theil durch an den feuchten Wänden verdampfendes Wasser ersetzt wird.

F. Exner (5) hat auch die *Diffusion der Dämpfe durch Flüssigkeitslamellen* untersucht und gefunden, dafs Dämpfe nach denselben Gesetzen durch absorbirende Lamellen diffundiren wie permanente Gase (6), dafs somit die gröfsere oder geringere Entfernung eines Gases von seinem Verflüssigungspunkte wenigstens auf diese Art der Diffusion ohne Einflufs ist. Für die nachstehende Tabelle gelten dieselben Bezeichnungen wie früher (6):

	Absorptionscoëfficient C	Dichte δ	$\frac{C}{\sqrt{\delta}}$	α beobacht.	α berechn.
Luft	0,017	1,00	0,017	—	1,0
Schwefelkohlenstoff	0,110	2,645	0,067	3,8	3,9
Chloroform	0,110	4,14	0,054	3,5	3,3
Aether	6,5	2,58	4,00	5,0	235,0
Alkohol	0,021	1,61	0,0166	1,0	0,98
Benzol	0,0038	2,77	0,0022	0,11	0,13
Terpentinöl	0,000125	4,76	0,00006	<1	0,003.

(1) Compt. rend. 84, 477; Ann. chim. phys. [5] 12, 310; Bull. soc. chim. [2] 27, 347. — (2) Ann. Phys. [2] 2, 17 bis 24. — (3) JB. f. 1872, 43; f. 1874, 32; f. 1875, 29. — (4) Jahresber. f. 1874, 32. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 75, 263 bis 286. — (6) JB. f. 1875, 30.

J. Puluj (1) ist durch Versuche über *Diffusion der Dämpfe durch Thonzellen* nach zwei wesentlich verschiedenen Methoden zu dem übereinstimmenden Ergebniſs gelangt, daſs auch Dämpfe nahezu im umgekehrten Verhältniſs der Quadratwurzeln ihrer Dichten durch poröse Wände diffundiren. Untersucht wurden die Dämpfe von *Wasser*, von *Alkohol* und *Aether*. Die Abweichungen der beiden letzteren lieſsen sich dem Umstande zuschreiben, daſs die zwischen Körper- und Dampfmolekülen wirksamen Anziehungskräfte bei einigen Dämpfen stärker hervortreten könnten, wie dieſs Herwig (2) bei Aetherdampf beobachtete, wodurch das Quadratwurzelverhältniſs modificirt werden muſs.

S. v. Wroblewski (3) erforscht die Gesetze, nach welchen die Gase sich in flüssigen, festflüssigen und festen Körpern verbreiten. In einem cylindrischen oder prismatischen vertical stehenden offenen Gefäſs befinde sich eine Flüssigkeit, in welcher keine Strömungen durch Temperaturschwankungen entstehen. Wird nun ein absorbirbares Gas plötzlich in Berührung mit der Oberfläche der Flüssigkeit gebracht, so wird sich offenbar zuerst die oberste Schicht mit dem Gase sättigen. Es entsteht nun die Frage, wie verbreitet sich von jetzt ab das Gas in der Flüssigkeit? Wroblewski hat durch Seine Versuche die einfachste Annahme bestätigt gefunden, die man hier machen kann, daſs nämlich dieser Vorgang der Verbreitung sich durch das Biot-Fourier'sche Differenzgesetz darstellen läſst; daſs das Gas sich nur successiv von einer Schicht der Flüssigkeit zur anderen in unmittelbarer Nähe befindlichen verbreitet; daſs diese Verbreitung des Gases dem Unterschiede der Sättigung proportional ist. Wendet man Kohlensäure an und benutzt als Flüssigkeit eine wässerige Lösung, welche in 100 ccm mehr als 10 g wasserfreies Kochsalz oder 26,98 g Zucker enthält, so verbreitet sich die Kohlensäure streng nach dem Biot-Fourier'schen Gesetz, die absorbirten Gasmengen werden den Quadratwurzeln aus den

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **75**, 401 bis 416 und 639 bis 664. — (2) JB. f. 1869, 74. — (3) Ann. Phys. [2] **2**, 481 bis 513.

Zeiten proportional und die Flüssigkeit verhält sich in Bezug auf die Verbreitung der Kohlensäure genau so wie ein fester Körper in Bezug auf die Fortpflanzung der Wärme. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen oder gar von reinem Wasser wird diese Regelmäfsigkeit gestört durch die Zunahme der Dichtigkeit der mit Kohlensäure beladenen Flüssigkeit, welche in Folge ihrer gröfseren Schwere zu Boden sinkt, wodurch der Diffusionsvorgang vollständig verdeckt wird. Dagegen nimmt die Dichtigkeitsänderung durch Sättigung mit Kohlensäure ab bei steigender Concentration und hiermit wachsender Zähigkeit (1) der Lösung. Hierdurch wird die Ursache des Niedersinkens geringer und der Widerstand gegen letzteres gröfser. Aufser in den concentrirten Krystalloïdlösungen verbreitet sich die Kohlensäure ebenfalls nach dem Biot-Fourier'schen Gesetz in Glycerin und concentrirten Lösungen desselben in Wasser, sowie in reichhaltigen Lösungen von Colloïden, wie z. B. von Gelatine, die durch vermehrten Zusatz des Colloïds sogar im flüssigfesten oder festflüssigen Zustand sich befinden dürfen, während Kohlensäure durch eine vollständig trockene harte Gelatineplatte nicht hindurchgeht. Das von Wroblewski (2) früher gefundene Gesetz bezüglich der Diffusion der Gase durch absorbirende Substanzen stellt sich jetzt nur als ein besonderer Fall der in der vorliegenden Untersuchung erlangten Ergebnisse dar. Bei den damaligen Versuchen mit Kautschuk folgte wie die Kohlensäure so auch der Wasserstoff dem Biot-Fourier'schen Gesetz. Hieraus scheint der Schlufs erlaubt, dafs auch andere Gase als Kohlensäure sich nach diesem Gesetz in Flüssigkeiten verbreiten. Aus diesem Grunde hält sich Wroblewski für berechtigt, folgenden Satz als allgemeingiltig aufzustellen : Wird ein Gas absorbirt, so verbreitet sich dasselbe im absorbirenden Körper nach denselben Gesetzen, nach welchen sich die Wärme in einem festen Stabe fortpflanzt, und zwar unabhängig davon, ob der absorbirende Körper flüssig

(1) Vgl. z. B. Grotrian, JB. f. 1876, 119. — (2) JB. f. 1876, 40.

oder fest ist, oder in einem der Uebergangszustände sich befindet, welche zwischen diesen beiden Extremen hergestellt werden können. Ausnahmen von diesem Satze sind nur der störenden Wirkung der Schwere zuzuschreiben.

J. J. Mackenzie (1) ist durch Untersuchung der *Absorption der Gase durch Salzlösungen* zu folgenden Hauptresultaten gelangt: 1) Salzlösungen absorbiren stets weniger Kohlensäure als ein gleiches Volum Wasser. 2) Je concentrirter die Salzlösung ist, um so weniger Gas wird absorbirt, und zwar nimmt mit zunehmendem Salzgehalt die Absorption zuerst schnell, dann langsam ab und scheint sich asymptotisch einem Minimum zu nähern. 3) Für verschiedene Salzlösungen ist der Einfluſs des Salzes verschieden, und zwar liegt die Absorption beim *Chlorkalium*, wie sein Molekulargewicht, zwischen der beim *Chlornatrium* und *Chlorammonium* und die Absorption beim *Chlorstrontium* zwischen der beim *Chlorcalcium* und *Chlorbaryum*. 4) Mit der Temperatur ändert sich der Absorptionscoëfficient bei Salzlösungen und zwar in nahe derselben Weise wie beim Wasser.

S. W. Holmann (2) hat nach einer neuen Methode zur Bestimmung der *Aenderung der Reibungscoëfficienten der Gase mit der Temperatur* gefunden, daſs in die Maxwell'sche Formel $\eta = \eta_0 T^x$ (worin η der Reibungscoëfficient eines Gases, T die absolute Temperatur und η_0 und x Constante sind) für *Luft* zwischen 0° und 100° im Mittel x = 0,77 zu setzen ist.

J. Moser (3) beschreibt in einer Mittheilung über die *Torricelli'sche Leere* Versuche, wonach es bis jetzt nicht gelungen ist, ein luftfreies Vacuum herzustellen.

A. Bouvet (4) beschreibt einen durch eine Zeichnung veranschaulichten Apparat zur Comprimirung von Sauerstoff und Wasserstoff.

(1) Ann. Phys. [2] **1**, 438 bis 451. — (2) Phil. Mag. [5] **3**, 81 bis 86; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 1877, **1**, 222. — (3) Ann. Phys. **160**, 138 bis 143. — (4) Compt. rend. **85**, 681, 1248.

Cailletet (1) hat das *Acetylen verflüssigt* durch folgende Drucke für die beigeschriebenen Temperaturen :

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
1°	48 atm	18°	83 atm
2,5°	50 „	25°	94 „
10°	63 „	31°	103 „

Das *Aethan* verflüssigt sich bei ungefähr 46 atm bei +4°; das Aethylen hat nach Faraday gegen 0° eine Spannung von 44 atm. Demnach sind die Spannungen der drei Kohlenwasserstoffe C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 gegen 0° nur wenig verschieden.

Cailletet (2) hat das *Stickoxyd verflüssigt* durch einen Druck von 104 atm bei —11°; bei +8° ist das Stickoxyd unter 270 atm noch gasförmig. — Berthelot (3) macht darauf aufmerksam, dafs demnach für das Stickoxyd der kritische Punkt (4) zwischen +8° und —11° liege.

L. Cailletet (5) hat den *Sauerstoff* und das *Kohlenoxyd* condensirt. Kühlt man Sauerstoff oder Kohlenoxyd in einer Röhre vermittelst schwefliger Säure auf —29° ab unter einem Druck von ungefähr 300 atm, so bewahren die beiden Gase ihren Gaszustand. Wenn man sie aber plötzlich ausdehnt, wobei nach der Formel von Poisson eine Temperatur von mindestens 200° unter der Ausgangstemperatur erzeugt wird, so sieht man plötzlich einen intensiven Nebel entstehen durch die Verflüssigung und vielleicht durch das Festwerden des Sauerstoffs oder des Kohlenoxyds. Die gleiche Erscheinung beobachtet man bei der Ausdehnung der stark zusammengedrückten Kohlensäure, des Stickoxyduls und Stickoxyds. Dieser Nebel entsteht beim Sauerstoff, selbst wenn man von gewöhnlicher Temperatur ausgeht, vorausgesetzt dafs man ihm Zeit läfst zur Abgabe der durch das Zusammendrücken erlangten Wärme, wie am 16. December vor einer Anzahl von Gelehrten gezeigt wurde. — Unter denselben Bedingungen der Temperatur und des

(1) Compt. rend. 85, 851. — (2) Compt. rend. 85, 1016. — (3) Compt. rend. 85, 1017. — (4) Siehe Andrews, JB. f. 1870, 27 u. 30. — (5) Compt. rend. 85, 1213 u. 1217.

Drucks giebt selbst die rascheste Ausdehnung des reinen Wasserstoffs keine Spur einer nebeligen Materie.

R. Pictet (1) hat am 22. December den *Sauerstoff verflüssigt* unter einem Druck von 300 atm und bei einer Temperatur von —140° durch Anwendung von schwefliger Säure und von Kohlensäure. Derselbe erläutert Sein Verfahren mit dem durch eine Zeichnung veranschaulichten Apparat. Pictet (2) hat am 24. Dec. den Versuch mit gleichem Erfolg wiederholt und dann vollständigere Erklärungen gegeben.

Dumas (3), H. Sainte-Claire Deville (4), Jamin (5), Regnault (6), Berthelot (7) machen Bemerkungen bezüglich der vorerwähnten Versuche von Cailletet und von Pictet.

L. Cailletet (8) hat den Stickstoff und die atmosphärische Luft *verflüssigt*. Auch der Wasserstoff gab Zeichen von Verflüssigung. Wird reiner trockener *Stickstoff* bei +13° gegen 200 atm zusammengedrückt und dann plötzlich ausgedehnt, so condensirt er sich; es bildet sich sofort eine Masse, welche einer in kleine Tröpfchen zerstäubten Flüssigkeit ähnelt, dann verschwindet die Flüssigkeit von den Wänden nach dem Centrum der Röhre, indem sie schliefslich eine Art verticaler Säule in in der Richtung der Röhrenaxe bildet. Die Dauer der ganzen Erscheinung beträgt ungefähr 3 Secunden. Der Versuch wurde dann bei —29° ausgeführt und später häufig wiederholt in Gegenwart mehrerer Gelehrten. Reiner *Wasserstoff*, gegen 280 atm zusammengedrückt und dann plötzlich ausgedehnt, bildete einen äufserst feinen Nebel, welcher in der ganzen Länge der Gassäule schwebte und rasch verschwand. Der Versuch mit trockener kohlensäurefreier *Luft* gelang vollkommen. — Berthelot (9), welcher Zeuge von Versuchen mit Stickstoff und Wasserstoff war, bestätigt die Angaben von Cailletet.

(1) Compt. rend. **85**, 1214. — (2) Compt. rend. **85**, 1220. — (3) Compt. rend. **85**, 1212 u. 1218. — (4) Compt. rend. **85**, 1217. — (5) Compt rend. **85**, 1218. — (6) Compt. rend. **85**, 1219. — (7) Compt. rend. **85**, 1219. — (8) Compt. rend. **85**, 1270. — (9) Compt. rend. **85**, 1272.

R. Pictet (1) hat zum viertenmal (2) die *Verflüssigung des Sauerstoffs* wiederholt. Das Manometer, welches auf 560 atm gestiegen war, ging in wenigen Minuten auf 505 atm zurück und blieb hierbei länger als eine halbe Stunde stehen. Diese Druckverminderung zeigte den Uebergang eines Theiles des Gases in den flüssigen Zustand an bei einer Temperatur von — 140°. Nach Oeffnung des Hahns an der Rohrmündung entwich mit aufserordentlicher Heftigkeit ein Sauerstoffstrahl, welcher unter elektrischer Beleuchtung zwei verschiedene Bestandtheile zeigte: der eine centrale war mehrere Centimeter lang und deutete durch seine weifse Farbe auf flüssige und selbst feste Theile, der andere äufsere zeigte durch seine blaue Farbe die Rückkehr des zusammengedrückten und gefrorenen Sauerstoffs in den Gaszustand an.

E. H. Amagat (3) hat die *Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten* untersucht bei sehr verschiedenen Temperaturen und Drucken. Die nachverzeichneten Resultate geben die scheinbare Zusammendrückbarkeit, indem der Druck nur auf das Innere des Piezometers wirkte. Das Piezometer A war viel weniger empfindlich als das B. Bei vergleichenden Versuchen mit Alkohol in gewöhnlichem Zustand und nach vorherigem Sieden im Piezometer während mehrerer Minuten konnte ein Einflufs absorbirter Luft nicht beobachtet werden. Doch wurde die Vorsicht, die Flüssigkeiten vorher sieden zu lassen, stets für gut befunden, wenn auch nur um die den Wänden anhängende Luft zu verjagen.

(1) Compt. rend. 85, 1276 aus Journal de Genève du 29 décembre. — (2) Siehe diesen JB. S. 69. — (3) Ann. chim. phys. [5] 11, 520 bis 549; Compt. rend. 85, 27, 139.

Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten:

Temperatur	Druckgrenzen in atm	Mittlerer Coëfficient	
	Aethylchlorid,	Siedepunkt 12,5° bis 13°	
11,0°	8,48 — 34,24	0,000138	Piezometer A
14,5	8,46 — 25,99	0,000148	
15,2	8,70 — 37,22	0,000153	
61,5	12,65 — 34,86	0,000256	
62,0	12,66 — 32,84	0,000255	
80,1	12,72 — 19,48	0,000360	
"	19,48 — 34,42	0,000351	
99,0	12,79 — 19,63	0,000510	
"	12,77 — 34,47	0,000495	
99,2	12,64 — 19,37	0,000504	
"	12,64 — 31,84	0,000495	
99,5	14,22 — 19,01	0,000513	
"	14,22 — 25,90	0,000507	
"	14,22 — 31,00	0,000495	
"	14,22 — 37,10	0,000487	
12,8	8,53 — 13,90	0,000156	Piezometer B
"	8,53 — 19,47	0,000155	
"	8,53 — 25,40	0,000154	
"	8,53 — 30,56	0,000153	
"	8,53 — 36,45	0,000151	
	Aethylbromid,	Siedepunkt 38° bis 39°	
99,3	8,50 — 17,53	0,000296	A
"	8,50 — 31,46	0,000294	
	Gewöhnlicher *Aether*,	Siedepunkt 34,5° bis 34,9°	
25,4	8,46 — 34,22	0,000190	A
63,0	8,57 — 22,29	0,000300	
"	8,57 — 34,33	0,000293	
78,5	8,63 — 22,34	0,000367	
"	8,63 — 34,38	0,000363	
13,5	8,53 — 13,90	0,000170	Piezometer B
"	8,53 — 19,47	0,000170	
"	8,53 — 25,40	0,000169	
"	8,53 — 30,56	0,000168	
"	8,53 — 36,45	0,000166	
13,7	4,88 — 7,67	0,000167	
"	4,88 — 10,66	0,000168	
"	4,88 — 13,90	0,000168	

Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten :

Temperatur	Druckgrenzen in atm	Mittlerer Coëfficient	
	Gewöhnlicher *Aether*, Siedepunkt 34,5° bis 34,9°		
13,7°	4,88 — 16,74	0,000167	Piezometer B
„	4,88 — 19,78	0,000166	
99	8,60 — 13,50	0,000555	
„	8,60 — 19,40	0,000550	
„	8,60 — 25,35	0,000539	
„	8,60 — 30,56	0,000528	
„	8,60 — 36,50	0,000523	
	Methylessigäther, Siedepunkt 58°		
14,3	8,10 — 37,58	0,000068	Piezometer A
99,7	8,35 — 37,04	0,000250	
	Aethylessigäther, Siedepunkt 72°		
13,3	8,12 — 37,45	0,000104	
99,6	8,18 — 37,15	0,000250	
	Methylalkohol, Siedepunkt 60° bis 63°		
14,7	8,50 — 37,12	0,000104	Piezometer A
100	8,68 — 37,32	0,000221	
	Aethylalkohol		
14	ungefähr die näm-	0,000101	
99,4	lichen Grenzen	0,000202	
	Amylalkohol, Siedep. 130° bis 136°		
13,8	desgleichen	0,000882	
99		0,000154	
	Amylwasserstoff, Siedepunkt 30° bis 35°		
13,1	8,74 — 25,91	0,000179	Piezometer A
„	8,74 — 37,01	0,000172	
99,4	8,81 — 13,81	0,000540	
„	8,81 — 37,30	0,000529	
	Hexylwasserstoff, Siedepunkt 66° bis 72°		
13,1	8,82 — 37,42	0,000143	
99	8,50 — 37,54	0,000356	
	Heptylwasserstoff, Siedepunkt 90° bis 94°		
13,8	8,04 — 37,51	0,000122	
99,5	8,47 — 37,21	0,000270	
	Benzol, Siedepunkt 80° bis 81,5°		
16	8,12 — 37,20	0,000090 (annähernd)	
99,3	8,15 — 37,25	0,000187	

Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten.

Temperatur	Druckgrenzen in atm	Mittlerer Coëfficient	
	Chloroform, Siedepunkt 60°		
100°	8 — 9	0,000211	A
„	19 — 84	0,000206	A
	Schwefelkohlenstoff, Siedepunkt 45,5°		
15,6	8 — 85	0,0000872 (annähernd)	A
100	8 — 85	0,000174	A
	Aceton, Siedepunkt 56°		
14	8,48 — 84,24	0,000109	A
99	8,69 — 22,41	0,000286	A
„	22,41 — 84,45	0,000279	A
14,2	8,90 — 86,51	0,000112	B
99,5	8,92 — 20,15	0,000283	B
„	8,94 — 86,47	0,000276	B

L. A. Coromilas (1) hat die *Elasticitätsverhältnisse im Gyps und Glimmer* untersucht. Beim Gyps von Aschersleben ergaben sich durch Biegungsversuche an Platten von höchstens 0,5 mm Dicke keine directen Beziehungen zwischen Cohäsion und Elasticität, denn es besafs z. B. der Elasticitätscoëfficient parallel und senkrecht zum faserigen Bruch nahe denselben Werth, während bei der Cohäsion und der optischen Elasticität diefs keineswegs der Fall ist. Das Verhältnifs der gröfsten und kleinsten Elasticitätsaxe ist 1 : 2,88. Die Elasticitätscoëfficienten parallel denselben sind resp. 8870000 g und 3130000 g. Der nach Aussehen und Sprödigkeit anscheinend sehr verschiedene Gyps von Montmartre war in seinen Elasticitätsverhältnissen fast gleich demjenigen von Aschersleben. Die Unterschiede der Elasticität im Kaliglimmer an Platten von höchstens 0,3 mm Dicke sind äufserst gering. Der Elasticitätscoëfficient etwa 17120100 g.

G. Pisati (2) macht weitere (3) Mittheilungen über die *Elasticität der Metalle bei verschiedenen Temperaturen.*

(1) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1877, 1 bis 54; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 407 bis 412; Ann. Phys. Beibl. 1877, 2, 492. — (2) Gazz. chim. ital. 7, 61 bis 89, 173 bis 188. — (3) Siehe JB. f. 1876, 61.

J. H. Droeze (1) hat die *Löslichkeit des Gypses in Wasser und einigen Salzlösungen* untersucht. Bei Bereitung der Lösungen wurde nach Marignac (2) die Uebersättigung dadurch vermieden, dafs dieselben, nachdem sie abgekühlt waren, einige Stunden auf einer bestimmten Temperatur erhalten und während dieser Zeit öfter und lange mit einem großen Ueberschufs von Gyps geschüttelt wurden, so dafs letzterer stets schweben blieb. Folgende Tabelle zeigt die Löslichkeit von Gyps in Wasser, wie sie aus einer graphischen Darstellung der Bestimmungen ableitet wurde :

Temperatur	1 Thl. Gyps löslich in Thln. Wasser	Unterschied
0°	415	
5	412	3
10	407	5
15	398	9
20	371	27
25	365	6
30	361	4
35	359	2

Diese Werthe stimmen bei niederen Temperaturen von 5,5° bis 13,5° sehr gut zu denen von Marignac, während diejenigen bei höheren Temperaturen von 19,5° bis 38° ein wenig davon abweichen. Eine Vergleichung vorstehender Zahlen und derjenigen Marignac's für noch höhere Temperaturen mit denen der übrigen Forscher gestattet den Schlufs, dafs Poggiale (3) mit übersättigten, Church (4) und Cossa (5) mit ungesättigten Lösungen gearbeitet haben. — Die Versuche über Löslichkeit von Gyps in einigen Salzlösungen zeigen, dafs die Chlorüre und Nitrate der Alkalien und Chlormagnesium die Löslichkeit des Gypses erhöhen, eine gesättigte Lösung mehr als eine verdünnte, die Nitrate mehr als die Chlorüre. Der Unterschied zwischen Kalium- und Natriumsalz ist gering. Die Ammoniumsalze weichen davon ab :

(1) Ber. 1877, 330 bis 343. — (2) JB. f. 1873, 44. — (3) Ann. chim. phys. [3] 8, 463. — (4) JB. f. 1867, 192. — (5) JB. f. 1873, 253.

Gesättigte Lösungen	Chlorkalium	1 g	Gyps	lösl.	in	162	ccm	bei	8,0°
	Chlornatrium	1 g	„	„	„	147	„	„	8,5°
	Chlorammonium	1 g	„	„	„	93	„	„	12,5°
Gesättigte Lösungen	Kaliumnitrat	1 g	„	„	„	94			
	Natriumnitrat	1 g	„	„	„	92			
	Ammoniumnitrat	1 g	„	„	„	320			
1/4,5 gesätt. Lösung	Ammoniumnitrat	1 g	„	„	„	54.			

Gesättigte Lösungen : von K_2SO_4 lösen bei 13,5° viel weniger Gyps als Wasser, nur etwa 1 g in 2000 ccm; von $MgSO_4$ lösen keinen Gyps bei 14,5°; von Na_2SO_4 lösen bei 10° eben so viel als Wasser; von $(NH_4)_2SO_4$ lösen bei 9° nur wenig mehr als Wasser und eine 0,1 gesättigte Lösung ist noch weniger verschieden von Wasser.

O. Jacobsen (1) fand die *Abnahme der Löslichkeit des xylidins. Zinks mit steigender Temperatur* so auffallend wie bei keinem anderen Salze. Bei den Bestimmungen für die über 30° liegenden Temperaturen wurden mehr und mehr verdünnte Lösungen von bestimmtem Gehalt im Wasserbad, oder für 100° übersteigende Temperaturen in Glasröhren eingeschmolzen im Luftbad langsam bis zur beginnenden Trübung erhitzt. 100 Thl. Wasser lösen bei 0° fast 36 Thl., bei 100° nur 0,735 Thl. und bei 130° fast genau 0,5 Thl. Salz. Ein Löslichkeitsmaximum wurde nicht beobachtet und selbst das aus der bei — 4° gesättigten Lösung bei + 4° ausgeschiedene Salz ist wasserfrei. Nahe unter —5° gefriert die ganze Lösung.

W. Alexejeff (2) hat Versuche angestellt über die *gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten*. Die Löslichkeit von *Amylalkohol* (und von *Butylalkohol*) in *Wasser* nimmt ab mit steigender Temperatur, bis ein Minimum erreicht wird, worauf wieder Steigerung eintritt. Es ist demnach die Bildung unbeständiger Hydrate vorauszusetzen. In den Fällen, in welchen die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, sind die Hydrate beständig oder bilden sich überhaupt nicht. Es findet dann bei

(1) Ber. 1877, 859. — (2) Ber. 1877, 410 bis 412 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **27**, 370 (Corresp.) u. 445 (Corresp.).

einer gewissen Temperatur eine Löslichkeit in allen Verhältnissen statt. Hierfür können *Phenol* und *Wasser* als Beispiel dienen. Die Curven, welche die Löslichkeit von Phenol in Wasser und von Wasser in Phenol darstellen, steigen rasch gegen 80° und nehmen dann plötzlich gegen 84° eine verticale Richtung an, d. h. gegen 84° mischen sich Phenol und Wasser in allen Verhältnissen.

H. N. Draper (1) hat die *Löslichkeit von Aether* vom spec. Gew. 0,725 bei 14° *in wässeriger Chlorwasserstoffsäure* vom spec. Gew. 1,196 bei 14° und einem Gehalt von 38,52 Gew.-Proc. Säure bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, für 100 Volume Salzsäure :

Temperatur	Volume des gelösten Aethers	Temperatur	Volume des gelösten Aethers
— 16°	185,0	16°	162,5
0°	177,5	21°	157,5
+ 8°	172,5	27°	150,0
9°	170,0	32°	142,5
10°	167,0	38°	135,0.

Dem Gewicht nach lösen daher 100 Thl. Salzsäure bei 0° 107,5 Thl. Aether und bei der höheren Temperatur von 38° nur 81,8 Thl. Aether. In einer gesättigten Lösung von Chlorcalcium ist Aether anscheinend ganz unlöslich; 100 Volume Wasser von 11° lösen 10 Volume Aether. In der Salzsäure ist der Aether nicht chemisch gebunden, sondern nur gelöst und kann derselbe durch Verdünnen mit Wasser oder durch Destillation abgeschieden werden. Das Lösungsvermögen der wässerigen Chlorwasserstoffsäure ist proportional ihrer Stärke. So lösen 100 Volume der 38,52 procentigen Säure bei 10° 167 Volume Aether, während eine 31,8 procentige Salzsäure nur 125 Volume löst.

Fr. Guthrie (2) hat einen Vortrag über *Kryohydrate* gehalten. Kühlt man eine sehr verdünnte wässerige Lösung von Salpeter langsam immer tiefer unter 0° ab, so scheidet sich so

(1) Chem. News 35, 87. — (2) Ber. 1877, 2292 (Corresp.).

lange fortwährend reines Eis aus, bis die Lösung 11,2 Proc. Salpeter enthält, wobei sie die Temperatur —2,6° zeigt. Eine bei 0° gesättigte Salpeterlösung scheidet beim Abkühlen umgekehrt Salpeter aus, bis bei — 2,6° dieselbe Concentration von 11,2 Proc. Salzgehalt erreicht ist. Bei weiterem Abkühlen erstarren jetzt beide Lösungen zu einer krystallinischen Masse von nicht wechselnder Zusammensetzung. Alle in Wasser löslichen Salze verhalten sich ähnlich (1). Guthrie hält diese krystallinischen Massen für eigenthümliche Hydrate, die Er Kryohydrate nennt. Auch Alkohol, Aether, Glycerin u. a. bilden Kryohydrate. Die Temperatur einer Kältemischung kann natürlich nie unter die Bildungstemperatur des entsprechenden Kryohydrats sinken.

L. Pfaundler (2) wendet gegen die Erklärung der von Guthrie richtig beobachteten Thatsachen ein, dafs die Kryohydrate keineswegs chemische Verbindungen zu sein brauchten, sondern unter eigenthümlichen Verhältnissen entstandene und deshalb in ihrer Zusammensetzung constante Gemische von Eis und Salz sein dürften.

D. Gernez (3) führt in einer Mittheilung über den *Zustand der Salze in Lösungen* Versuche an zum Beweis, dafs, entgegen den Resultaten von Tscherbatschew (4), hinsichtlich der Erzeugung der beiden Hydrate des *Natriumsulfats* kein Unterschied besteht zwischen den Lösungen, welche unterhalb und denjenigen, welche oberhalb 33° bereitet worden sind, und man daher keineswegs zu der Annahme berechtigt sei, dafs die ersteren das Salz mit 10 H_2O und die anderen nur das Hydrat mit 7 H_2O enthielten. Es wurden die Lösungen nach der Bereitung stets filtrirt und die Gefäfse frisch gewaschen oder erwärmt, zur Entfernung von Natriumsulfat, welches Krystallisation hervorrufen könnte. Die unterhalb 33° bereiteten und dann der Verdunstung an trockener Luft überlassenen Lösungen von

(1) Siehe die einschlägigen Untersuchungen Guthrie's, JB. f. 1876, 48 bis 57; f. 1875, 66, 67; f. 1874, 41. — (2) Ber. 1877, 2228. — (3) Compt. rend. 84, 771. — (4) JB. f. 1873, 42.

Natriumsulfat geben Krystalle des Hydrats mit $7 H_2O$ wie die über 33° erwärmten. Schmilzt man eine in der Kälte, etwa bei 11°, bereitete Lösung in das eine Knie einer W-förmig gebogenen Röhre ein und bringt sie bei 20° mit wasserfreiem Sulfat in dem anderen Knie in Berührung, so entstehen die nämlichen Krystalle mit $7 H_2O$ wie aus den über 35° erhitzten Lösungen. — Entsprechende Ergebnisse erhält man bei Versuchen mit wässerigen Lösungen von anderen Substanzen, welche wie das Natriumsulfat mehrere Hydrate bilden. Es verlieren die Fähigkeit, in übersättigten Lösungen die wasserreichsten Krystalle zu liefern : das *Natriumchromat* gegen 23°, das *Natriumcarbonat* zwischen 36,7 und 37°, das *Calciumnitrat* zwischen 41,5 und 42,3°, das *Natriumhyposulfit* zwischen 48,9 und 50,3°, das *Natriumacetat* zwischen 57,3° und 58,7°, das *Magnesiumsulfat* zwischen 64 und 66°, der *Alaun* zwischen 97,5 und 98°. Die unterhalb der angegebenen Grenztemperaturen bereiteten Lösungen geben durch Verdunstung oder Berührung mit wasserfreiem Salz, gleich den über die Entwässerungstemperatur des wasserreichsten Salzes erhitzten : $Na_2CrO_4, 4 H_2O$ statt $Na_2CrO_4, 10 H_2O$; $CaN_2O_6, 3 H_2O$ statt $CaN_2O_6, 4 H_2O$; $NaC_2H_3O_2, {}^1/_2 H_2O$ statt $NaC_2H_3O_2, 3 H_2O$ u. s. w. Hiernach schliefst Gernez auf die Unzulässigkeit der Annahme verschiedener Hydrate in dem unter oder über eine bestimmte Temperatur erwärmten Lösungen der untersuchten Substanzen.

D. Gernez (1) hat den Einflufs einer mechanischen Wirkung, wie des Reibens mit einem harten Stabe gegen die benetzten Wände, auf die Erzeugung verschiedener Hydrate in *übersättigten* wässerigen *Lösungen* untersucht. Die beobachteten Erscheinungen lassen sich auf drei Fälle zurückführen : 1) Es entstehen Krystalle des wasserärmsten Salzes, wie in sehr concentrirten Lösungen von Natriumsulfat oberhalb 8° solche mit $7 H_2O$, oder von Natriumchromat gegen 0° solche mit $4 H_2O$. Um Irrthum zu vermeiden ist durch vorherige Filtration ein

(1) Compt. rend. 84, 1389.

Absatz von wasserfreiem Salz zu entfernen. 2) Es entstehen Krystalle des wasserreichsten Salzes in Lösungen, in welchen man gleichwohl das andere Hydrat durch Berührung mit einem Krystallkörnchen entstehen lassen kann. Erhitzt man gewöhnliches essigs. Natron mit $3 H_2O$ in einer Röhre zum Sieden zur Entfernung von etwas Wasser, verstopft dann und kühlt ab unter zeitweisem Umschütteln zur Vermeidung der Bildung von Krystallen mit $^3/_2 H_2O$ durch oberflächliche Abkühlung, so erhält man eine Flüssigkeit, welche leicht auf den Eispunkt gebracht werden kann, ohne zu krystallisiren. Dieselbe kann unter dem Einfluſs eines Krystallkörnchens das eine oder das andere der beiden Hydrate liefern und würde durch rasche Abkühlung das Hydrat mit $^3/_2 H_2O$ ergeben. Durch leichtes Reiben mit einem harten Stabe an den Wänden bildet sich von den geriebenen Stellen aus das gewöhnliche Hydrat mit $3 H_2O$ um so leichter, je concentrirter die Lösung ist. 3) Je nach der Intensität der mechanischen Wirkung kann man das eine oder das andere Hydrat erhalten. Verfährt man in gleicher Weise wie in dem vorbeschriebenen Falle mit dem gewöhnlichen *Chlorcalcium* mit $6 H_2O$ und bringt die Lösung auf 15°, so entstehen durch leichtes Reiben Krystalle mit $4 H_2O$, welche sich langsam unter Wärmeentbindung entwickeln und die ganze Flüssigkeit in Form langer verfilzter Nadeln durchziehen. Wenn dann die ganze Masse die Temperatur der Umgebung von 15° wieder angenommen hat, so erzeugt lebhaftes Reiben sofort rascher wachsende Krystalle mit $6 H_2O$ unter neuer Wärmeentbindung, bis der Flüssigkeitsrest fest geworden ist. Reibt man aber von Anfang ab energisch, so beobachtet man nur die zweite Erscheinung, indem die rascher und reichlicher entstehenden Krystalle mit $6 H_2O$ offenbar die Bildung der anderen verdecken, wenn diese begonnen haben sollte.

Ch. Tomlinson (1) weist in einer Abhandlung über *übersättigte Lösungen* darauf hin, daſs Grenfell (2) in Wider-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 528 bis 534. — (2) JB. f. 1876, 48.

spruch stehe mit allen Vorgängern. Wahrscheinlich möge Dessen Verfahren des Arbeitens mit Tropfen die Bedingungen ändern; Er selbst aber könne der Luft Seines Hauses und Gartens Seine Flaschen nicht, wie Jener Seine Tropfen, aussetzen ohne plötzliches Erstarren zu erzeugen. In den letzten Monaten hat sich nun Tomlinson bei Wiederholung der Versuche Grenfell's überzeugt, daſs der Feuchtigkeitszustand der Luft einen mächtigen Einfluſs auf die Lösungen hat, so daſs Natriumacetatlösung bei feuchtem Wetter sogar gegen einen Krystall des Salzes selbst träge wird. Mit betreffenden weiteren Versuchen ist Tomlinson beschäftigt.

A. Johannisjanz (1) findet die Versuche über *Diffusion der Flüssigkeiten* von Graham (2), A. Fick (3), Beilstein (4), Wild und Simmler (5), Beez (6), E. Voit (7), Hoppe-Seyler (8) fast alle nicht geeignet um zu zeigen, ob und in welchen Grenzen der Vorgang der Diffusion wirklich in Uebereinstimmung ist mit der von Fick (3) zu Grunde gelegten Theorie. Derselbe hat daher neue Versuche angestellt, bei welchen, entsprechend einem früheren Vorschlage von Wild und Simmler (9), in einem prismatischen Gefäſs von constantem Querschnitt eine Säule des Lösungsmittels, Wasser, über einer solchen von Kochsalzlösung geschichtet war und die Concentration an irgend einer Stelle des Diffusionsgefäſses zu irgend einer Zeit, aber nicht durch die mühsame und unsichere Ermittelung des Brechungsexponenten der Lösung an der betreffenden Stelle, sondern nach einer einfachen optischen Methode bestimmt wurde, deren Hauptgedanken Ihm Kundt mitgetheilt hat und deren Princip im Original erläutert ist. Die mittleren Werthe der Diffusionsconstanten k aus den Versuchsreihen sind :

(1) Ann. Phys. [2] 2, 24 bis 47. — (2) JB. f. 1850, 15; f. 1851, 7; f. 1861, 62. — (3) JB. f. 1855, 7. — (4) JB. f. 1856, 18. — (5) Ann. Phys. 100, 217. — (6) Schlömilch Z. S. 4, 212. — (7) JB. f. 1867, 95. — (8) JB. f. 1866, 71. — (9) Ann Phys. [2] 2, 228 bis 231.

			Mittel
Versuch I T = 13 bis 16°	Prisma I	k = 0,483	0,461
	Prisma II	k = 0,440	
Versuch II T = 13 bis 15°	Prisma I	k = 0,429	0,435
	Prisma II	k = 0,442	
Versuch III T = 7 bis 10°	Prisma I	k = 0,520	0,508
	Prisma II	k = 0,497	
Versuch IV T = 7 bis 10°	. . . .	k = 0,418	0,418.

Die hier nicht mitgetheilten, von Tag zu Tag beobachteten Einzelwerthe der einzelnen Versuchsreihen zeigen ziemlich starke Schwankungen, bis zu 19 Proc. untereinander. Diese Abweichungen dürften auf keine andere Ursache zurückgeführt werden können als auf kleine, oder plötzlich während des Versuchs vorkommende Temperaturschwankungen, welche Strömungen in der Flüssigkeit veranlassen und dadurch den Vorgang der reinen Diffusion stören. Die Beobachtungen, auf welche die Theorie zur Berechnung von k angewandt wurde, widersprechen der Fick'schen Theorie nicht, vielmehr liefern sie eine Bestätigung derselben insofern, als die einzelnen Werthe von k, freilich in ziemlich weiten Grenzen, um die Mittelwerthe schwanken. Reducirt man die Werthe von k, welche Fick für Kochsalz erhalten, auf die hier zu Grunde gelegten Einheiten, so erhält man als Mittel k = 0,336, welche Zahl um 20 Proc. kleiner ist als die hier gefundenen. Die Ursache dieser Nichtübereinstimmung ist vielleicht in dem Umstande zu suchen, daſs bei den Fick'schen Bestimmungen, für welche die Gröſse der Versuchsdauer nicht angegeben ist, der stationäre Zustand der Diffusion noch nicht eingetreten war. Berechnet man für die Dauer des ersten Tags, t = 1, die Diffusionsconstante, so erhält man bei allen Versuchsreihen einen gröſseren Werth von k als aus sämmtlichen Beobachtungen an den späteren Tagen; während die Diffusionsconstante für t = 2 sich bereits dem Werth sehr nähert, welchen hohe Beträge von t geben.

G. Quincke (1) hat im Anschluſs an Seine (2) frühere

(1) Ann. Phys. [2] **2**, 145 bis 194. — (2) JB. f. 1870, 34.

Arbeit über die Capillaritätserscheinungen an der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten den *Randwinkel und die Ausbreitung von Flüssigkeiten auf festen Körpern* untersucht. Die Ergebnisse sind folgendermaſsen zusammengefaſst : 1) Die schon länger bekannten Eigenschaften der gemeinschaftlichen Grenzfläche zweier Flüssigkeiten lassen sich auf die gemeinschaftliche Grenze einer Flüssigkeit und eines festen Körpers übertragen. 2) Die gemeinschaftliche Oberfläche eines festen Körpers 1 und einer Flüssigkeit 2 hat das Bestreben möglichst klein zu werden, oder es herrscht in ihr, wie man auch sagen kann, eine bestimmte, von der geometrischen Gestalt der Oberfläche unabhängige und nur von der Natur der beiden Substanzen 1 und 2 abhängige Oberflächenspannung α_{12}. 3) Die Gröſse des Randwinkels eines festen Körpers 1 und einer Flüssigkeit 2, die beide von einer Flüssigkeit 3 begrenzt sind, ist nur durch die Natur der drei Substanzen bestimmt und von der geometrischen Gestalt der Oberfläche unabhängig. 4) Der von Thomas Young herrührende Hauptsatz der Capillaritätstheorie über die Constanz des Randwinkels der freien Oberfläche eines festen Körpers und einer Flüssigkeit ist ein besonderer Fall des unter 3) ausgesprochenen Satzes, wenn die Flüssigkeit 3 aus Luft besteht. 5) Der Randwinkel kann indirect aus der Messung der Gestalt flacher Tropfen und Blasen durch Rechnung abgeleitet, oder mit reflectirtem Lichte direct gemessen werden. 6) Der Randwinkel der freien Oberfläche verchiedener Flüssigkeiten wie Wasser, Alkohol u. s. w. und wässeriger oder alkoholischer Salzlösungen gegen reine Glas-, Krystall- oder Metallflächen scheint 0°. Die Flüssigkeiten breiten sich auf der reinen festen Oberfläche aus. 7) Hat der Randwinkel, wie gewöhnlich, gröſsere Werthe, so ist die feste Oberfläche mit einer (unmerklich) dünnen Schicht fremder Substanz überzogen, mit deren Dicke sich der Randwinkel ändert. 8) Die Dicke dieser dünnen Schicht darf jedoch einen bestimmten Maximalwerth D nicht übersteigen, der eben so groſs oder gröſser wie der Radius der Wirkungssphäre der Molekularkräfte ist. 9) Diese dünne, an der Oberfläche des festen Körpers adhärirende Schicht kann

aus fester, flüssiger oder gasförmiger Substanz bestehen. 10) Sie kann auch aus der aufgebrachten Flüssigkeit selbst bestehen und läfst sich aufser durch den Randwinkel auch noch durch das sogenannte Kriechen der Salze, oder die Electricitätsleitung an der Oberfläche des festen Körpers, in einzelnen Fällen auch durch die Interferenzfarben des von ihr reflectirten Lichtes nachweisen. Die unmerklich dünnen Schichten der nämlichen Flüssigkeiten haben je nach der Dauer und der Art ihrer Entstehung, oder je nach der Natur des festen Körpers, an dem sie adhäriren, verschiedene Eigenschaften. Schnell entstandene Wassertropfen breiten sich auf frisch gereinigten Glasflächen leichter aus als langsam entstandene. 12) Diese unmerklich dünnen Schichten fremder Substanz scheinen auch den Grund für die Abweichungen von Theorie und Erfahrung bei der Bestimmung der Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze von Flüssigkeiten und festen Körpern abzugeben. 13) Ist der Randwinkel 0° oder unmöglich, so erfolgt eine Ausbreitung der Flüssigkeit an der Oberfläche des festen Körpers. 14) Bei Flüssigkeiten, die in jedem Verhältnifs mischbar sind, verdrängt die Flüssigkeit mit kleinerer Oberflächenspannung α_{12} die mit gröfserer Oberflächenspannung α_{13}. Diese Oberflächenspannung und die möglicherweise eintretende Verdrängung ändern sich aber mit der Natur der festen Substanz. Diefs ergänzt die Brücke'sche (1) Theorie der Oberflächendiffusion längs einer festen Wand. 15) Die Gegenwart anderer Flüssigkeiten und besonders von Luft kann die Ausbreitung einer Flüssigkeit an einer festen Wand wesentlich modificiren. 16) Die Abhängigkeit des Randwinkels von der Dicke der unmerklich dünnen Schicht auf der festen Oberfläche erklärt die Hauchbilder von Moser (2) und Waidele (3) mit Wasserdampf, die Lichtbilder von Daguerre (4) mit Quecksilberdampf, die elektrischen Hauchbilder von G. Karsten (5) und Riefs (6) mit Wasser-, Quecksilber- und Jod-

(1) Ann. Phys. 1843, 58, 82. — (2) Ann. Phys. 1842, 56, 177; 57, 1. — (3) Ann. Phys. 1843, 59, 255. — (4) Compt. rend. 1839, 9, 257. — (5) Ann. Phys. 1842, 57, 493. — (6) Riefs, Reibungselektricität 2, 224.

dampf. — Bei dieser Gelegenheit hat Quincke die Erfahrung gemacht, daſs man durch Reiben mit einem reinen leinenen Tuche und Alkohol oder durch längeres Liegen in Alkohol eine *Glas*fläche niemals *rein* bekommt. Am besten sei es noch, das Glas mit heiſser concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, mit destillirtem Wasser abzuspülen, längere Zeit in reinem Wasser liegen zu lassen, um die letzten Spuren von Säure zu entfernen, die Platte mit einer Platinzange zu fassen und in dem warmen Luftstrome über der farblosen Flamme eines Bunsen'schen Brenners zu trocknen. Die Platten läſst man auf einem reinen Uhrglas in einem gröſseren, mit einer Glasplatte bedeckten reinen Glasgefäſs erkalten. *Metalle* sind noch schwerer als Glas mit *reiner* Oberfläche zu erhalten. Edle Metalle wurden in einer farblosen Bunsen'schen Gasflamme geglüht und in reinen bedeckten Gefäſsen erkalten gelassen. — Das *Kriechen* oder *Effloresciren* der *Salze* erklärt man gewöhnlich durch die Flüssigkeit, die sich zwischen auskrystallisirtem Salz und der Gefäſswand in die Höhe zieht. Diese Auffassung ist berechtigt, sobald sich einmal die ersten Krystalle gebildet haben. Die Bildung dieser ersten Krystalle, welche auf der festen Oberfläche oft in groſser Entfernung von der Flüssigkeit entstehen, ist aber bedingt durch die dünne Schicht von Salzlösung, welche in unmerklicher Dicke alle festen Körper wie Metalle, Glas, Quarz u. s. w. überzieht. Verdampft ein Theil des Wassers, so strömt im Inneren der dünnen Schicht wieder neue Salzlösung zu. Dicke der Schicht und Menge der zugeströmten Salzlösung sind um so gröſser, je reiner die Oberfläche des festen Körpers ist. Die Salzkrystalle bilden sich da wo das Wasser am schnellsten verdampft, am äuſseren Rande der dünnen Flüssigkeitsschicht. Häufig ist die Oberfläche der festen Substanz an den verschiedenen Stellen verschieden rein und dann bilden sich an diesen reinen Stellen die Krystalle zuerst und in gröſserer Entfernung von dem flachen Flüssigkeitstropfen, als an den weniger reinen Stellen. Das Kriechen fehlt, wenn die feste Oberfläche mit einer dünnen Oelschicht überzogen ist. Da Glasflächen in freier Luft länger rein bleiben als Metallflächen, so kriechen auf ihnen im allge-

meinen die Salze auch leichter als auf Metallflächen. Im Uebrigen müssen diejenigen Salze das Kriechen am deutlichsten zeigen, deren Lösungen sich bei genügender Concentration noch leicht bewegen, d. h. die Flüssigkeiten mit der kleinsten Zähigkeit müfsten unter sonst gleichen Bedingungen das Kriechen am deutlichsten zeigen.

Cintolesi (1) beschreibt die verschiedenen Erscheinungen beim Auflegen von *Tropfen* verschiedener Flüssigkeiten auf andere Flüssigkeiten als Wasser.

Duclaux (2) hat die *Oberflächenspannungen* wässeriger *Lösungen* von *Alkohol* und *fetten Säuren* untersucht, indem Er die Anzahl der Tropfen bestimmte, welche ein gegebenes Flüssigkeitsvolum beim Ausfliefsen bildete. Derselbe kam zu folgendem Gesetz : Wenn man mit verschiedenen Alkoholen oder verschiedenen fetten Säuren Lösungen von verschiedenem Gehalt darstellt und diejenigen von gleicher Oberflächenspannung unter einander vergleicht, so stehen die Volumprocente an Alkohol oder Säure in einem constanten Verhältnifs unabhängig von dem Betrag der Spannung.

G. Quincke (3) theilt in einer Abhandlung über die *Cohäsion von Salzlösungen* Versuche an flachen Blasen aus atmosphärischer Luft oder Wasserstoff mit, welche übereinstimmend zeigen, dafs die Spannung der freien Oberfläche verschiedener Flüssigkeiten mit der Zeit abnimmt, zuerst schneller, dann langsamer; dafs die Abnahme bei reinen Flüssigkeiten wie Wasser oder Alkohol am kleinsten ist und hier in 24 Stunden etwa 6 Proc. des ursprünglichen Maximalwerths beträgt. Bei einer freien Quecksilberfläche ist die Abnahme in 3 bis 6 Stunden etwa 10 Proc. Bei alkoholischen Lösungen ist sie geringer als bei wässerigen und erreicht bei letzteren zuweilen 40 Proc. des ursprünglichen Werthes. Bei einem höchst geringen Zusatz von Salzsäure zum Wasser stieg die Abnahme der Cohäsion von

(1) N. Arch. ph. nat. **60**, 369 bis 387. — (2) Compt. rend. **85**, 1068. — (3) Ann. Phys. **160**, 337 bis 374 u. 560 bis 588.

6 auf 20 Proc. in 17 Stunden, blieb auch bei diesem sauren Wasser länger merklich als bei reinem Wasser. Verdünnte Salzsäure (28,31 g HCl + 100 g Wasser) zeigte in $2^1/_2$ Stunden dieselbe Cohäsion α wie saures Wasser in 20 Stunden. Dabei war diefs α bedeutend kleiner als für die frische Oberfläche der concentrirtesten untersuchten Salzsäure (64,57 g HCl + 100 g Wasser). Auch an der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten wie Quecksilber und Wasser oder wässeriger Lösung von unterschwefligsaurem Natron oder Chlorwasserstoffsäure ist die Abnahme der Oberflächenspannung der Grenzfläche etwa von derselben Ordnung wie bei freien Oberflächen. Diese bedeutenden Aenderungen der Oberflächenspannung oder Cohäsion α können nicht von Temperaturänderungen herrühren, noch von fremden Substanzen, die von aufsen durch die Flüssigkeit zu der Luftblase gelangt sind, noch von zufälligen elektrischen Einflüssen. Vielleicht sei es noch am Einfachsten, die Abnahme der Oberflächenspannung der Flüssigkeit mit der Zeit als ähnlich den Erscheinungen der elastischen Nachwirkung bei festen Körpern aufzufassen.

Favé (1) versucht den *sphäroïdalen Zustand* zu erklären durch die Annahme, dafs die Wärmewellen des Weltäthers eine abstofsende Wirkung auf die wägbare Materie ausüben. Bei den Versuchen von Boutigny (2) sollen die von der wärmeren, festen oder flüssigen Unterlage dem Aether mitgetheilten und sich rasch fortpflanzenden Wellen das Gegengewicht bilden für die Schwere des Wassers oder einer anderen, in sphäroïdalem Zustand befindlichen Flüssigkeit. — H. Resal (3) beleuchtet die Hinfälligkeit dieser Erklärungsversuche.

(1) Compt. rend. 84, 906. — (2) JB. f. 1847 u. 1848, 92; f. 1849, 38; f. 1850, 11; f. 1856, 8. — (3) Compt. rend. 84, 975.

Thermisch-chemische Untersuchungen.

R. Clausius (1) hält den von Ihm aufgestellten Satz, dafs die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, einem neuen (2), von Tait (3) angeführten Gegengrund gegenüber aufrecht.

M. Levy (4) erörtert einen Lehrsatz, welcher die beiden Grundsätze der *mechanischen Wärmetheorie* in sich begreift.

L. Boltzmann (5) hat Bemerkungen über einige Probleme der *mechanischen Wärmetheorie* veröffentlicht.

C. Szily (6) findet in einer Abhandlung über die *dynamische Bedeutung der in der mechanischen Wärmetheorie vorkommenden Gröfsen* für irgend einen Körper die Bedingung für die Constanz des Zustandes darin, dafs die Periode der Volumoscillation, ferner die Mittelwerthe des Volums, der lebendigen Kraft, der potentiellen Energie constant, und die Summe der Variationen der äufseren Arbeit und die Summe der aufgenommenen Energie, bezogen auf die Dauer einer vollständigen Oscillation, Null seien. Auf Grund dieser abgeänderten Begriffe behandelt Szily die Zustandsänderung analytisch, leitet damit in Verbindung den zweiten Hauptsatz ab und giebt einige Folgerungen aus der neuen Auffassung.

P. Boileau (7) schickt der Fortsetzung Seiner Darlegungen von Untersuchungsergebnissen über Flüssigkeitsströmungen eine theoretische Erörterung der inneren Bewegungen und der denselben entsprechenden *intermolekularen Arbeit* voraus.

W. N. Hartley (8) hat das Verhalten der aus Wasser oder Wasser und flüssiger Kohlensäure (9) bestehenden Flüssigkeitseinschlüsse in Höhlungen verschiedener Mineralien bei Annäherung einer Wärmequelle untersucht und die Ergebnisse

(1) Ann. Phys. [2] [illegible], 130. — (2) Vgl. JB. f. 1872, 60. — (3) Lectures on some recent advances in Physical Science, second edition, p. 119. — (4) Compt. rend. 84, 442, 491. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 75, 62 bis 100. — (6) Ann. Phys. 160, 435 bis 454. — (7) Compt. rend. 85, 1135. — (8) Lond. R. Soc. Proc. 26, 137 bis 149 und 150 bis 152. — (9) JB. f. 1876, 1215.

unter den Titeln : „Ueber Anziehung und Abstofsung von Flüssigkeitsblasen durch Wärme" und „Ueber ständige Schwingungen kleiner Flüssigkeitsblasen" mitgetheilt.

Berthelot (1) hat das *Princip der gröfsten Arbeit*, d. h. das Streben chemischer Systeme zur Annahme derjenigen Zusammensetzung, welche der gröfsten Wärmeentbindung entspricht, am Verhalten des *Baryumhyperoxyds* und *dessen Hydrats* dargelegt. Baryumhyperoxyd ist im wasserfreien Zustande beständig, während es sich als Hydrat freiwillig langsam zersetzt, wie folgende Beobachtungsergebnisse näher darthun :

BaO_2, trocken	Jan 1874 : Ueberschüssiger Sauerstoff über BaO . . . 9,4 Proc. Nov. 1877 : „ „ „ „ . . . 9,2
BaO_2, 7 H_2O; feucht (die Hälfte seines Gewichts Wasser beigemengt enthaltend)	Jan. 1874 : BaO=76,5 Proc.; überschüssiger O . . . 8,0 Nov. 1877 : „ „ . . . 6,4 Die Zersetzung wurde durch die Bildung von kryst. Barythydrat BaO, 10 H_2O verlangsamt, wodurch das benachbarte Superoxyd entwässert wird und im entstandenen Barythydrat eingeschlossen bleibt.
BaO_2, 7 H_2O; unter Wasser aufbewahrt	Jan. 1874 : BaO=76,5 Proc.; überschüssiger O . . . 8,0 Proc. Nov. 1877 : „ „ . . . 0,28 Es hatte sich kein Baryumcarbonat gebildet.

Diese verschiedenen Erscheinungen liefsen sich voraussehen nach dem Princip der gröfsten Arbeit. Denn die Zersetzung des wasserfreien Baryumhyperoxyds absorbirt Wärme : $BaO_2 = BaO + O$ . . . — 12100. Daher findet dieselbe nicht statt ohne Mitwirkung einer fremden Energie. Dagegen wird bei der Umwandlung des Baryumhyperoxyds in Baryummonohydrat und freien Sauerstoff Wärme entbunden : $BaO_2 + H_2O = BaO, H_2O + O$ . . . + 5520 flüssiges Wasser ; + 4000 festes Wasser ; + 15200 gasförmiges Wasser. Hiernach erklärt sich auch die von Boussingault beobachtete unmittelbare Ersetzung des Sauerstoffs durch gasförmiges Wasser. Ebenso hat man für die

(1) Compt. rend. 85, 880 ; Chem. Centr. 1877, 826.

höheren Hydrate : $BaO_2, 7\,H_2O + 3\,H_2O = BaO, 10\,H_2O + O$ ... + 10600 flüssiges Wasser; + 6400 festes Wasser. Die letzte Umsetzung vollzieht sich schneller, wenn so viel Wasser zugegen ist, dafs durch Lösung des jeweilig gebildeten Barythydrats der Verlauf der Reaction erleichtert wird. Das reine Baryumhyperoxyd mufs sich langsamer umsetzen, weil jedes Molekül krystallisirtes Barythydrat für seine Bildung eine gewisse Wassermenge den benachbarten Superoxydmolekülen entzieht : $10\,(BaO_2, 7\,H_2O) = 7\,(BaO, 10\,H_2O) + 7\,O + 3\,BaO_2$ .. .. + 19000. Das so entwässerte Superoxyd bleibt beständig, bis etwa allmählich durch Infiltration von dem krystallinischen Barythydrat eingeschlossenes Wasser zu ihm gelangt.

Berthelot (1) theilt einige Beobachtungen über den Mechanismus der *chemischen Reactionen* mit, welche die Beziehungen von letzteren zu den *Wärmeentwicklungen* an einigen neuen Thatsachen darthun sollen. Schwach befeuchtete *Haloïdsalze* absorbiren Ozon bei gewöhnlicher Temperatur; diese Thatsache ist für das Jodkalium wohlbekannt, welches dadurch jods. Kali und freies Jod giebt. Das Chlorkalium und das Bromkalium geben ebenso Chlorat und Bromat, allerdings nur in geringer Menge. Es beträgt die Wärmeentwicklung bei der Aufnahme von gewöhnlichem Sauerstoff durch Jodkalium + 44100 cal für JO_3K, durch Chlorkalium zu Chlorat — 11000, durch Bromkalium zu Bromat — 11100. Es ist also die supplementäre Energie des Ozons (+ 29600 für O_3), welche bei der directen Synthese des Chlorats und des Bromats verwendet wird. Die Vermuthung, dafs die Oxydation des Jodkaliums durch freien Sauerstoff allein ausgeführt werden könne, bestätigte sich durch den Versuch. Reines sorgfältig getrocknetes Jodkalium wurde in einer wohlgetrockneten Röhre von hartem Glas mit trockenem Sauerstoff eingeschmolzen und auf 400 bis 450° erhitzt. Nach der Abkühlung zeigte es sich, dafs ein Theil des Sauerstoffs verschwunden und

(1) Compt. rend. **84**, 1408; Ann. chim. phys. [5] **12**, 310; Chem. Centr. 1877, 558.

jods. Kali entstanden war. Doch tritt dabei eine von **Berthelot** näher erörterte Complication ein. — Die *Jodsäure* würde unter Wärmeentwicklung entstehen : $J_2 + O_5 = J_2O_5$ ... + 23400. Es konnte aber keine directe Verbindung der beiden Elemente weder in der Kälte, noch bei 100°, noch bei 500°, noch endlich bei Rothglühhitze beobachtet werden. Es ist dieſs nicht die einzige exothermische Reaction, welche nicht direct ausgeführt werden kann. — Denn auch die Umwandlung der *schwefligen* Säure in Schwefelsäure sollte erfolgen nach der Gleichung $SO_2 + O = SO_3$ ... + 34400 cal. Indessen tritt diese Reaction bei Anwendung trockener Körper nicht ein, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100°. Bringt man aber Wasser dazu, so geht die schweflige Säure in verdünnte Schwefelsäure über : SO_2 gelöst $+ H_2O + O = SO_3H_2O$ ... 64400. Doch tritt die erstere Reaction unter den Bedingungen des status nascendi wenigstens theilweise ein. Bekanntlich entsteht bei der Verbrennung des Schwefels in trockenem Sauerstoff neben schwefliger Säure immer eine kleine Menge Schwefelsäureanhydrid, wie auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn Schwefel und trockener Sauerstoff, oder besser Ozon, sich unter dem Einfluſs dunkler elektrischer Entladung vereinigen. — Aehnliche Verhältnisse bietet die Umwandlung der *arsenigen Säure* in Arsensäure : $As_2O_3 + O_2 = As_2O_5$ ... + 64800. Aber diese Reaction findet weder in der Kälte noch in der Wärme statt. Bei Gegenwart von Wasser würden sich + 78400 cal entwickeln. Doch findet bei gewöhnlicher Temperatur eine wahrnehmbare Reaction nicht statt, auch nicht in mit Salzsäure angesäuertem Wasser. Bei 100° tritt eine langsame Absorption von Sauerstoff ein, die in salzs. Lösung sich rascher bemerkbar macht. Bringt man in letztere ein halb untergetauchtes Platinblech, so wird hierdurch, wie in vielen anderen wohlbekannten Fällen, die Sauerstoffabsorption begünstigt. Daher darf man bei *Bestimmung des Ozons* in der Luft oder in einem anderen Gas *durch arsenige Säure* die Flüssigkeit nicht mit Platin in Berührung bringen. Für eine alkalische Lösung hat man : As_2O_3, $3K_2O$ gelöst $+ O_2 =$ As_2O_5, $3K_2O$ gelöst ... + 134600. Bei gewöhnlicher Tempera-

tur steigt die Absorption des Sauerstoffs während eines Monats kaum auf 1 oder 2 Proc., bei Gegenwart von Platinblech werden 0,8 der theoretischen Menge absorbirt; bei 100° waren nach 20 Stunden schon 0,8 der arsenigen Säure höher oxydirt.

Wright und Luff (1) geben einen ersten Bericht über einige Punkte der *chemischen Dynamik*, auf welchen, wenigstens vorläufig, hier nur verwiesen werden kann.

F. Galton (2) beschreibt die Prüfung von *Thermometern* an dem Observatorium von Kew, aus welchem manches Tausend von Thermometern für die verschiedenen Bestimmungen englischer Physiker hervorgegangen ist. Der durch Zeichnungen erläuterte Apparat besteht im Wesentlichen aus 4 Theilen : 1) einem Wassergefäſs; 2) einem Rührer, welcher durch einen Griff von auſsen bewegt wird; 3) einer äuſseren Heizvorrichtung; 4) einem Rahmen zum Aufhängen der Thermometer, welcher durch einen Griff von auſsen gedreht wird.

F. Parker (3) macht auf die Ungenauigkeit der Angaben der in gewöhnlicher Weise graduirten *Quecksilberthermometer* aufmerksam, welche auf der beim Erwärmen über den Siedepunkt sich weiterhin geltend machenden cubischen Ausdehnung des Glases beruhe.

Leop. Löwenherz (4) macht vorläufige Mittheilungen über *thermometrische Fundamentalversuche*, welche von H. Wiebe ausgeführt wurden. Bei zahlreichen Siedepunktsbestimmungen von Thermometern wurde ein Beschlagen des Quecksilbergefäſses niemals beobachtet, wenn das ganze Thermometer in einer hinreichend weiten Rudberg'schen Siederöhre sich befand, also in einem Dampfraum von der ganzen Länge des Thermometers, der selbst wieder ganz von einem Dampfraume umgeben wird. Ferner zeigten mehrere mit den mannigfachsten Variationen angeordnete Versuchsreihen eine vollständige Uebereinstimmung (5) der in einem Paraffinbad und der unmittelbar im Wasserdampf

(1) Chem. News **36**, 228. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 84; Phil. Mag. [5] **4**, 226. — (3) Chem. News **35**, 54. — (4) Ber. 1877, 469 bis 474, 647. — (5) Vgl. diesen JB. S. 56 u. 57.

gefundenen Angaben; das Material des Thermometergefäſses hat also keinen Einfluſs. Nur in mit Quecksilber gefüllten Gefäſsen zeigten die Thermometer mehr an als im Dampf, in Folge des Drucks der über dem Thermometergefäſs befindlichen Quecksilbersäule. Selbst der mechanische Druck des kleingeschabten Eises kann unter Umständen die Bestimmungen der Eispunkte von Thermometern wesentlich verfälschen. Bezüglich der sehr störenden Veränderungen der Eispunkte von Thermometern zeigten 3 bis 4 Jahre alte Thermometer, bei denen deshalb die aus der Anfertigungstemperatur folgende Depression nur noch gering sein konnte, bei denen dagegen die aus einer Erwärmung auf 100° folgende Depression nahezu 0,4° betrug, bei 48 stündigem langsamem Abkühlen nach einer solchen Erwärmung die ursprüngliche Lage des Eispunkts wieder erreicht bis auf mehrere Hundertel Grad. Hingen Thermometer 48 bis 72 Stunden in ununterbrochen siedendem Wasser und wurden dann während 48 Stunden langsam abgekühlt, so hatte bei allen der Eispunkt seine ursprüngliche Lage wieder erreicht, oder sogar noch theilweise um 0,02 bis 0,03° überschritten.

F. Fischer (1) führt in einer Abhandlung über *Thermometer* und *Pyrometer* die bisher gemachten zahlreichen Vorschläge zur Bestimmung von Temperaturen über 350° kurz auf, unter Beifügung zahlreicher Literaturangaben. Derselbe beschreibt schlieſslich ein vereinfachtes Calorimeter für pyrometrische Messungen (2).

E. J. Dragoumis (3) wendet zu *Temperaturbestimmungen* zwei Thermometer an, wovon das eine eine höhere, das andere aber eine niedrigere Temperatur anzeigt, als die zu messende ist. Wenn sich dann beide Thermometer bei einer und derselben Temperatur begegnen, so ist dieſs genau die zu bestimmende.

A. d'Arsonval (4) hat zur *Erhaltung constanter Temperaturen* zunächst für Gas einen Thermoregulator von unbegrenzter Empfindlichkeit construirt und weiterhin eine Lösung der all-

(1) Dingl. pol. J. **225**, 272 bis 284; Chem. Centr. 1877, 760. — (2) Vgl. Weinhold, JB. f. 1873, 52. — (3) Ber. 1877, 1648. — (4) Compt. rend. **84**, 456, 486.

gemeinen Aufgabe gegeben : eine vorher gewählte Temperatur constant zu erhalten, unabhängig von den Temperaturänderungen des umgebenden Mittels, der Natur und der gröſseren oder geringeren Thätigkeit der Wärmequelle.

Berthelot (1) beschreibt weitere (2) *calorimetrische Apparate*, und zwar solche zur Messung der Wärmemengen, welche sich bei der Einwirkung gasförmiger Körper entwickeln, nämlich für die Absorption 1) des Ozons durch arsenige Säure; 2) des Sauerstoffs bei der Bildung der Hydrosulfite ; 3) des Chlorwasserstoffs durch das Calorimeterwasser ; 4) des Bromwasserstoffs durch Alkohol, welcher in einer kleinen in das Calorimeter gesenkten Röhre sich befindet; 5) des Chlors durch verdünnte Kalilauge; 6) des Acetylens durch übermangans. Kali. Die Gase können genau nur nach der Absorption durch die einwirkenden Flüssigkeiten gewogen werden; vorheriges Messen ist zu vermeiden in Rücksicht auf die möglichen Verluste und auf die Schwierigkeiten der volumetrischen Bestimmung. Die directe Wägung des absorbirten Gases ist der Bestimmung durch titrirte Flüssigkeiten vorzuziehen.

Berthelot (3) beschreibt einen Apparat zur Messung der *spec. Wärme von Flüssigkeiten.*

H. Kayser (4) hat das *Verhältniſs der specifischen Wärmen der Luft* bei constantem Volum und constantem Druck durch Schallgeschwindigkeit, vermittelst der von Kundt (5) gefundenen Staubfiguren bestimmt zu 1,4106.

E. Wiedemann (6) hat auch (7) die *spec. Wärme der Dämpfe* und ihre Aenderung mit der Temperatur untersucht. In der nachfolgenden Tabelle bezeichnet c_0 die spec. Wärme bei 0° bei constantem Druck bezogen auf die Gewichtseinheit, $2a$ bedeutet die Aenderung derselben für einen Grad. Beigefügt sind zur Vergleichung dieselben Gröſsen für den Schwefel-

(1) Ann. chim. phys. [5] **10**, 168, 391, 447 bis 458. — (2) Siehe JB. f. 1875, 50. — (3) Ann. chim. phys. [5] **12**, 559. — (4) Ann. Phys. [2] **2**, 218 bis 241. — (5) JB. f. 1873, 7. — (6) Ann. Phys. [2] **2**, 195 bis 217. — (7) Vgl. JB. f. 1876, 66.

kohlenstoffdampf nach Beobachtungen von Regnault, ferner für die den Dämpfen entsprechenden Flüssigkeiten nach Beobachtungen von Regnault, nur des Benzins nach Schüller (1):

	Dampf		Flüssigkeit	
	c_0	α	c_0	α
Chloroform	0,1341	0,0000677	0,28235	0,000050716
Schwefelkohlenstoff .	0,1315	0,0000963	0,23523	0,000081515
Aethylbromid . . .	0,1354	0,0001780	—	—
Aether	0,3725	0,0004268	0,52901	0,0002958
Aceton	0,2984	0,0003869	0,5064	0,0003965
Essigäther	0,2738	0,0004350	0,52741	0,0005282
Benzin	0,2237	0,0005114	0,37980	0,0007200.

Je gröfser bei einer Temperatur die spec. Wärme einer Flüssigkeit ist, um so gröfser ist auch die des Dampfs. Die Aenderungen der spec. Wärmen der Flüssigkeiten und der ihnen entsprechenden Dämpfe sind von derselben Gröfsenordnung und in einer Reihe von Fällen einander nahe gleich:

	n	d	c_0	c_p	c_v	$\frac{c_p}{c_v}$	$\frac{L}{H}$	α'
Luft	2	1	0,2389	1	0,7119	1,405	0,607	0,000
Wasserstoff . . .	2	0,0692	3,410	0,9877	0,6996	1,411	0,617	0,000
Kohlenoxyd . .	2	0,9674	0,2426	0,9822	0,6941	1,415	0,622	0,000
Kohlensäure . .	3	1,5290	0,1952	1,248	0,959	1,300	0,450	0,001389
Schwefelkohlenstoff	3	2,6325	0,1315	1,448	0,160	1,248	0,372	0,001061
Stickstoffoxydul .	3	1,5250	0,1983	1,266	0,977	1,294	0,441	0,001461
Ammoniak . . .	4	0,5894	0,5009	1,236	0,947	1,303	0,454	0,007598
Chloroform . . .	5	4,192	0,1342	2,358	2,070	1,139	0,208	0,001176
Aethylen . . .	6	0,9674	0.3364	1,361	1,072	1,270	0,403	0,00334
Bromäthyl . . .	8	3,7316	0,1354	2,106	1,818	1,159	0,237	0,002768
Aceton	10	2,0220	0,2984	2,468	2,180	1,132	0,198	0,003274
Benzin	12	2,6943	0,2237	2,523	2,235	1,129	0,184	0,004581
Essigäther . . .	14	3,0400	0,2619	3,333	3,045	1,094	0,141	0,005537
Aether	15	2,5563	0,3725	3,984	3,696	1,078	0,116	0,004564

A. Wüllner (2) berechnet nach Versuchen von W. v. Münchhausen zwischen 17° und 70° für die wahre *specifische Wärme des Wassers* bei der Temperatur t die Gleichung $k = 1 + 0{,}000302\ t$, welche die spec. Wärmen bis auf 0,1 bis

(1) JB. f. 1870, 90. — (2) Ann. Phys. [2] 1, 592 bis 606.

0,15 Proc. genau wiedergiebt. . Die Werthe von k wachsen nach diesen Versuchen, wenn man sich erlaubt über die Grenzen der Versuche etwas hinauszugehen, zwischen 0° und 100° etwas stärker als nach den Versuchen von Regnault (1), aber viel langsamer als nach den Versuchen von Jamin und Amaury (2). Es wird nämlich k nach

	den Versuchen	Regnault	Jamin
für 20°	1,0060	1,0012	1,0235
„ 40°	1,0121	1,0030	1,0459
„ 60°	1,0181	1,0056	1,0703
„ 80°	1,0241	1,0089	1,0957
„ 100°	1,0302	1,0130	1,1220.

E. Reynolds (3) fand unter der Voraussetzung, dafs nach Awdejew und nach Debray das Aequivalent des Gluciniums = 4,6 sei, das Gewicht desselben, welches bei 100° die gleiche Wärmemenge enthält wie 108 Gewichtstheile Silber, zu 2 . 4,6 = 9,2. Derselbe benutzte zu dieser vergleichenden Bestimmung eine Vorrichtung, welche ein sehr genaues Weingeistthermometer mit Quecksilberindex darstellte. Da nun nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz die Atomwärmen verschiedener Elemente im festen Zustand einander gleich sind und 108 das Atomgewicht des Silbers ist, so wäre das *Atomgewicht des Gluciniums* = 9,2. Die Atomwärme des Silbers ist = 108 . 0,05701 = 6,157; die Versuche von Reynolds ergaben die Atomwärme des Gluciniums = 6,910 und somit dessen *spec. Wärme* zu 0,669.

J. Violle (4) fand für das *Platin* die mittlere *specifische Wärme* zwischen 0° und 1000° zu 0,0377, zwischen 0° und 1177° = 0,0388; zwischen 0° und t° bis zu 1200° ausgedrückt durch die Formel C_0^t = 0,0317 + 0,000006 t und die wahre spec. Wärme bei t° innerhalb der nämlichen Grenzen durch γ_t = 0,0317 + 0,000012 t. 1 g festes Platin giebt vom Schmelzpunkt bis zu 15° abgekühlt 74,73 cal ab. Nimmt man an, dafs die

(1) Vgl. JB. f. 1869, 92. — (2) Vgl. JB. f. 1869, 93. — (3) Chem. News 35, 121; Phil. Mag. [5] 3, 38. — (4) Compt. rend. 85, 543; Phil. Mag. [5] 4, 318.

spec. Wärme bis zum Schmelzpunkt durch die obige Formel ausgedrückt wird, so ergiebt sich der *Schmelzpunkt* des Platins zu 1779°. Die gesammte Schmelzwärme von 1 g Platin von 17° ab wurde gefunden zu 101,85 cal. Durch Abzug der Wärmecapacität des festen Platins erhält man die *Schmelzwärme* von 1 g Platin beim Schmelzpunkt zu 27,18 cal.

D. Mendelejeff (1) theilt mit, daſs unter den Versuchsergebnissen bezüglich der *Elasticitätsänderung* x" der bei 0° unter normalem Druck genommenen *Luft* beim Erwärmen bis 100°, d. h. bis zur Siedetemperatur des Wassers bei 760 mm (unter dem 45. Breitengrade) eine überraschende Uebereinstimmung wahrgenommen wird, wenn für die geographische Breite des Beobachtungsorts und für die absolute Quecksilberausdehnung corrigirt wird :

Beobachter	Zahl der Beobachtungen	x", welche die Beobachter geben	corrigirtes x"
Magnus	8	0,36651	0,36700
Regnault	15	0,36650	0,36694
Jolly	20	0,36696	0,36702.

Als Mittel ergiebt sich x" = 0,3670 statt 0,3665, welche Zahl allgemein angenommen wird, während die absolute Volumänderung oder Ausdehnung von 0° bis 100° nach den Bestimmungen von Mendelejeff und Kajander (2) = 0,3681 ist.

P. Glatzel (3) hat mit einem neuen, von R. Fues in Berlin construirten Apparat, welcher im Original näher beschrieben und durch Zeichnung veranschaulicht ist, Versuche über die *Ausdehnung* von festen Körpern durch die Wärme angestellt. Für die untersuchten *Metalle* ergaben sich die nachverzeichneten Werthe in Millimetern für Stäbe von 1 dcm Länge bei einer Temperaturerhöhung um 1°; sie müssen also, wenn man wie gewöhnlich unter α die Zahl versteht, welche angiebt, um den wievielten Theil der eigenen Länge sich ein Körper bei einer Temperaturerhöhung um 1° ausdehnt, mit 100 α bezeichnet werden.

(1) Ber. 1877, 10, 81 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 27, 456 (Corresp.). — (2) JB. f. 1876, 77. — (3) Ann. Phys. 160, 497 bis 514.

Zur Vergleichung sind die von Fizeau (1) mittelst Seiner optischen Methode gefundenen Zahlen beigesetzt :

	Glatzel		Fizeau	
Stahl	0,001256	6 Versuche	0,001322 0,001101 0,001095	verschiedene Sorten
Eisen	0,001387	8 Versuche	0,001210 0,001188	desgl.
Kupfer	0,001705	5 Versuche	0,001696	
Zinn	0,002212	6 Versuche	0,002234	
Aluminium	0,002354	7 Versuche	0,002318	
Blei	0,002986	6 Versuche	0,002924	
Cadmium	0,003121	6 Versuche	0,003069	

Für alle Werthe ist jedesmal sowohl die Verlängerung des Stabes durch Erwärmung, als auch die darauf folgende Verkürzung durch Abkühlung bis zur Wiederannahme der Zimmertemperatur berücksichtigt. Es zeigte sich dabei die auch von Anderen schon beobachtete Eigenthümlichkeit, dafs nach erfolgter Erhitzung und Abkühlung die Stäbe ihre ursprüngliche Länge nicht wieder annahmen, sondern sich verkürzten.

Für *Hölzer* wurden folgende Werthe in der Richtung der Längsfasern gefunden :

Ahorn	0,000502	Rothbuche	0,000716
Weifsbuche	0,000604	Birnbaum	0,000721
Polysander	0,000608	Eiche	0,000746
Fichte	0,000608	Pappel	0,000761
Buchsbaum	0,000623	Mahagoni	0,000784
Rüster	0,000635	Esche	0,000951
Erle	0,000699	Ebenholz	0,000970.

Die Einzelnheiten der Ausdehnung und Verkürzung bei den Metallen finden sich auch bei den Hölzern bestätigt. Auffällig ist nur die sehr geringe Ausdehnung bei der ersten Erhitzung.

G. Pisati (2) hat die Bestimmungen der *Ausdehnung des Schwefels* unter Anwendung reiner natürlicher Krystalle wieder-

(1) JB. f. 1865, 20; Ann. Phys. 128, 30 u. 31. — (2) Gazz. chim. ital. 7, 337 bis 343; im Ausz. Ber. 1877, 1745 (Corresp.).

holt und Seine (1) früheren Resultate für Temperaturen zwischen 125° und 245° bestätigt gefunden. Wurde solcher Schwefel indessen 2 Stunden lang auf 300° erhitzt und dann auf 125° abgekühlt, so zeigte dann die Ausdehnungscurve einen Verlauf, der den Bestimmungen von Moitessier (2) sehr nahe entspricht. In beiden Fällen liegt das Minimum bei 160 bis 165°. — Auch bezüglich der *Capillaritätshöhe* zwischen 125° und 190° und der *Zähflüssigkeit* (Viscosität) fand Pisati für überschmolzenen Schwefel wesentlich verschiedene Werthe. Indessen ergiebt sich auch hier ein Minimum bei etwa 157 bis 160°; aufserdem zeigt die Capillaritätshöhe ein Maximum bei etwa 170° und die Zähflüssigkeit ein solches gegen 195°.

Nach S. Scichilone (3) verhält sich der aus Mehrfach-Schwefelnatrium gefällte und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigte *Schwefel* gleich dem natürlichen und giebt nach allmählichem Erhitzen bis zuletzt auf 440° für die *Ausdehnungs*coëfficienten Werthe, welche mit denen von Moitessier (4) übereinstimmen.

A. Kundt (5) beschreibt einen leicht und ohne irgend welche Vorbereitungen zu handhabenden Apparat zur Demonstration des verschiedenen *Wärmeleitungsvermögens der Gase* und der Unabhängigkeit vom Druck.

A. Winkelmann (6) hebt hervor, dafs Seine (7) frühere Bestimmung der *Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung der Gase* auf der Voraussetzung beruhte, dafs die Gase Luft und Wasserstoff dieselbe Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur zeigen. Derselben gemäfs konnten die gesuchten Werthe ohne Kenntnifs des Wasserwerthes und der Dimensionen der verwandten Apparate berechnet werden. Das Princip dieser Berechnung erscheint indefs durch die neueren Untersuchungen von Obermayer (8) über die Aenderung der Reibungscoëfficienten der Gase mit der Temperatur erschüttert. Ohne die Annahme,

(1) JB. f. 1874, 192. — (2) JB. f. 1866, 27. — (3) Gazz. chim. ital. 7, 501 bis 505. — (4) JB. f. 1866, 27. — (5) Ann. Phys. [2] 2, 385. — (6) Ann. Phys. [2] 1, 63 bis 72. — (7) JB. f. 1876, 78. — (8) JB. f. 1876, 42.

dafs die beiden Gase *Luft* und *Wasserstoff* denselben Temperaturcoëfficienten besitzen, ist die Untersuchung derselben nur möglich, wenn gewisse Constanten der Apparate bekannt sind. Es wurden daher zwei zu den früheren Versuchen benutzte Apparate zertrümmert, um die nothwendigen Gröfsen zu erhalten. Nach den gefundenen Werthen ist der Temperaturcoëfficient der Wärmeleitung des Wasserstoffs gröfser als jener der Luft und zwar um 0,000175. Für die Reibung findet nach den Versuchen von Obermayer das Gegentheil statt, indem dort der Temperaturcoëfficient der Luft um 0,00025 gröfser als jener des Wasserstoffs gefunden wurde. Da jedoch ein Fehler von 0,3 Proc. als möglich zugegeben werden mufs, so hält es Winkelmann durch Seine Versuche nicht für bewiesen, dafs die Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung für Luft und Wasserstoff von jenen der Reibung verschieden sind.

J. Plank (1) hat die Versuche über das *Wärmeleitungsvermögen von Gasen und Gasgemengen* fortgesetzt (2). Er fand für

Luft	1
Stickstoff	0,990
Stickoxyd	0,950
Ammoniak	0,916.

Für Mischungen von NO und N_2O gilt gerade so wie für O und CO_2 das Gesetz des arithmetischen Mittels, mittelst dessen also umgekehrt die Verunreinigung von NO durch N_2O bestimmt werden könnte.

Nach E. Sacher (3) findet die *Fortpflanzung der Wärme in Flüssigkeiten* von abnehmender Dichte nur sehr langsam von unten nach aufwärts statt. Für die Versuche waren 5 Schichten Weingeist von den Dichten 0,98 bis zu 0,82, vorsichtig übereinandergegossen worden. Zu demselben Ergebnisse führten Abkühlungsversuche.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **74**, 215 bis 236. — (2) Siehe JB. f. 1875, 56. — (3) Dingl. pol. J. **224**, 343.

J. Stefan (1) hat aus Versuchen über das *Wärmeleitungsvermögen des Hartgummi* den Quotienten k aus dieser Gröfse und der specifischen Wärme der Volumeinheit abgeleitet, und zwar ergab sich in einer Versuchsreihe k = 0,000928 und in einer anderen k = 0,000938, welchen Zahlen Centimeter und Secunde als Längen- und Zeiteinheit zu Grunde liegen. Von der Gröfse k ist die Geschwindigkeit abhängig, mit welcher Temperaturdifferenzen innerhalb eines Körpers sich ausgleichen, also auch die Geschwindigkeit, mit welcher ein durchaus gleich temperirter Körper sich abkühlt, wenn er z. B. in Eis getaucht wird. Da dieser Eigenschaft der Körper nur selten Erwähnung geschieht, so hat Stefan für einige derselben die Werthe von k verzeichnet, um die Stellung des Hartgummi zu den übrigen Körpern ersichtlich zu machen :

	k
Wasserstoffgas (2)	1,81
Kupfer (3)	0,81
Luft (2)	0,26
Eisen (4)	0,18
Eis (5)	0,011
Glas	0,0034
Wasser (6)	0,0015
Hartgummi	0,00093.

Aus k folgt das Wärmeleitungsvermögen K nach der Formel K = kcs, worin c die specifische Wärme, s das specifische Gewicht des Körpers bedeutet. Stefan fand für Hartgummi c = 0,23, s = 1,22, also cs = 0,2806, somit wird K = 0,000260. Nach ihren Wärmeleitungsvermögen ordnen sich die eben angeführten acht Körper in folgender Weise :

	K
Kupfer	1
Eisen	0,17
Eis	0,0057
Glas	0,0016
Wasser	0,0015
Wasserstoffgas	0,00039
Hartgummi	0,00026
Luft	0,000055.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 74, 438 bis 462. — (2) Stefan, JB. f. 1875, 55. — (3) Neumann und Angström. — (4) Angström und Forbes. — (5) Neumann. — (6) Lundquist und Winkelmann, JB. f. 1874, 76.

C. Pape (1) hat die *Wärmeleitung* im einundeingliedrigen *Kupfervitriol* untersucht, an durchbohrten Platten, die mit einem bei 52,5° schmelzenden Gemisch aus Wachs und Kokosöl überzogen waren. Als Isotherme wurde die scharf begrenzte Linie, an der das durch die von einem durchgesteckten Platindraht ausgehende Wärme geschmolzene und zurückweichende Fett sich zur Bildung des ersten Walles erhebt, gemessen vermittelst einer sorgfältig gearbeiteten Meyerstein'schen Theilmaschine. Aus den Mittelwerthen ergeben sich die Axen der als Ellipsoïd angenommenen isothermen Oberfläche a : b : c = 0,939 : 0,860 : 1, von denen a mit der krystallographischen Axe A zusammenfällt und die beiden letzteren in der Ebene der beiden Krystallaxen B und C liegen und mit diesen den Winkel 16°27′ einschliefsen, so dafs b zwischen +B und +C fällt.

A. Naccari und M. Bellati (2) haben einen *Einflufs der Magnetisirung auf die Wärmeleitungsfähigkeit* des Eisens nachzuweisen versucht, aber mit negativem Erfolg.

G. J. Stoney (3) behandelt den *Durchgang der Wärme durch Gasschichten.*

H. Buff (4) hat gezeigt, dafs *Steinsalz* einen ganz beträchtlichen Bruchtheil der auffallenden Wärme absorbirt. Der Grund dafür, dafs Melloni eine fast vollkommene *Diathermansie* gefunden hat, liegt darin, dafs das Steinsalz dieselben Wärmestrahlen absorbirt wie die atmosphärische Luft. Da nun bei den Melloni'schen Versuchen die Wärme, welche die Steinsalzplatte traf, bereits durch eine Luftschicht gegangen war, so waren in ihr keine Strahlen mehr enthalten, welche das Steinsalz noch absorbiren konnte. — Auch J. B. Harrison (5) fand das Steinsalz keineswegs diatherman.

Aymonnet (6) zieht aus eigenen Versuchen über die

(1) Ann. Phys. [2] **1**, 126 bis 147; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 1877, **1**, 507. — (2) Cimento [3] **1**, 72, 107; Dingl. pol. J. **226**, 213; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 1877, **1**, 475. — (3) Phil. Mag. [5] **4**, 424 bis 443. — (4) JB. f. 1876, 79. — (5) Phil. Mag. [5] **3**, 424 bis 428. — (6) Compt. rend. **84**, 259; Phil. Mag. [5] **3**, 396.

Diathermansie von Metallen und Papier in Verbindung mit den Beobachtungen von Wiedemann und Franz (1) über die Schnelligkeit, mit welcher das Temperaturgleichgewicht sich herstellt in Barren, deren Wärmeleitungsvermögen Sie untersuchten, folgende Schlüsse : 1) Metalle und Papier sind nicht atherman. 2) Sie sind mehr diatherman für dunkle Wärme, welche von Metallkörpern unter 100° ausgeht, als für die beleuchtenden Wärmestrahlen oder diejenigen nahe der Rothgluth. 3) Ihr Absorptionsvermögen ist schwächer als dasjenige des Wassers. 4) Es ist möglich eine mathematische Beziehung zwischen dem Absorptionsvermögen eines Körpers und seinem Leitungsvermögen zu finden.

H. Haga (2) hat Versuche über die *Absorption der strahlenden Wärme durch Wasserdampf* angestellt, nach welchen 0,61 und 0,86 Proc. für die Werthe der Absorption durch den Wasserdampf, der in einer 19 resp. 29 cm langen Säule Luft bei 17 bis 18° bestehen kann, in Bezug auf die durch den bis 100° erwärmten geschwärzten Leslie'schen Würfel ausgestrahlte Wärme, nachdem dieselbe eine Strecke Luft durchsetzt hat, nicht weit von der Wahrheit entfernt sein könne. Für den Werth der Absorption durch eine 1 m lange Säule finden sich 3,1 Proc., während 10 Proc. absorbirt werden durch eine ungefähr 3,3 m lange Säule gesättigten Wasserdampfs bei 17 bis 18°; vorausgesetzt, daſs alle Strahlen gleichmäſsig absorbirt werden.

H. Knoblauch (3) hat die *Reflexion der Wärmestrahlen von Metallen* untersucht.

P. Desains (4) hat im Anschluſs an Seine (5) früheren Untersuchungen die *Wärmevertheilung im Spectrum des elektrischen Lichts* von 50 bis 100 groſsen Bunsen'schen Elementen untersucht. Wurden die von der elektrischen Lampe ausgehenden Strahlen durch eine Wasserschicht von 3 bis 4 cm gesandt, so wurde die Wärmeintensität des dunklen Theils des Spectrums

(1) JB. f. 1853, 86. — (2) Ann. Phys. 160, 31 bis 55. — (3) Ann. Phys. [2] 1, 1 bis 18. — (4) Compt. rend. 84, 285. — (5) JB. f. 1868, 80; f. 1870, 140.

bedeutend verringert, fast ohne die leuchtende Wärme zu verringern, welche dann ungefähr ein Drittel der Gesammtwärme betrug wie beim Sonnenspectrum. Mit letzterem kommt dann das elektrische Spectrum nahezu überein, nur ist es weniger ausgedehnt, besonders nach der Seite des Violett.

W. Louguinine (1) hat bei der Bildung *chlorwasserstoffs.* Salze der *Basen der Anilingruppe* folgende Wärmemengen gefunden :

Wärmeentwicklung bei der Verbindung mit HCl (1 Aeq. in 2 l).

	Gelöste Base		Ungelöste Base	
	gelöstes Salz	festes Salz	gelöstes Salz	festes Salz
Anilin (1 Aeq. in 4 l) . . .	+ 7440	+ 10170	+ 7340	+ 10070
Orthochloranilin	+ 6274	+ 10660	+ 5710	+ 10100
Metachloranilin	+ 6606	+ 10580	+ 5780	+ 9700
Parachloranilin	+ 7198	+ 10690	+ 2080	+ 5570
Paranitroanilin	+ 1811		— 1930	
Paratoluidin	+ 8240	+ 11770	+ 4330	+ 7860.

L. Calderon (2) hat die folgenden *Neutralisationswärmen des Resorcins* gefunden. Jedes Aequivalent, Base wie Resorcin, war in 2 l gelöst, nur Baryt in 6 l:

	K_2O	Na_2O	$2 NH_3$	BaO
4 Aeq. $C_6H_6O_2$	17600	17480	14090	30560
2 „ „	17120	17020	9580	29260
$^4/_3$ „ „	16070	16650	6000	21130
1 „ „	15060	15480	5500	16110
$^4/_5$ „ „	12483	12720	—	12890.

Als *Lösungswärme* des Resorcins ergab sich :

$C_6H_6O_2$ + 100 H_2O bei 15° . . . — 3936
„ „ „ 22° . . . — 3881.

Berthelot (3) hat Seine (4) Untersuchung über die *Bildungswärme des Ozons* ausführlich mitgetheilt, unter Beigabe von Zeichnungen der benutzten Apparate.

(1) Compt. rend. 84, 1159 bis 1161 und 1227 bis 1230; Chem. Centr. 1877, 427; Bull. soc. chim. [2] 28, 154 (Corresp.). — (2) Compt. rend. 85, 149; Chem. Centr. 1877, 633. — (3) Ann. chim. phys. [5] 10, 162 bis 169. — (4) JB. f. 1876, 87.

T. Fairlay (1) theilt Versuche über Wasserstoffhyperoxyd und gewisse Peroxyde einschliefslich solcher zur Bestimmung der *Bildungswärme des Sauerstoffmoleküls* mit, über welche nach deren Abschlufs berichtet werden soll.

Berthelot (2) macht in einer Abhandlung über *Verbrennungstemperaturen* auf die Unsicherheit der Temperaturberechnungen von Bunsen (3) aufmerksam. Letzterer habe die specifischen Wärmen der Gase bei constantem Volum bis zu den höchsten Temperaturen als constant vorausgesetzt, während nach den Versuchen von Regnault und von E. Wiedemann(4) die specifische Wärme der unter Condensation aus ihren Bestandtheilen gebildeten Gase sich schon zwischen 0° und 200° sehr stark ändere und der Wasserdampf ohne Zweifel entsprechende Schwankungen zeigen werde; die specifische Wärme bei constantem Volum aber bei verschiedenen Temperaturen nicht gemessen sei, sondern nur annähernd berechnet werde unter Voraussetzung der Giltigkeit der Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac, die mehr als zweifelhaft sei für Drucke bis zu 10 atm. Berthelot berechnet nun seinerseits aus den als genau vorausgesetzten Bunsen'schen Messungen unabhängig von der specifischen Wärme und nur unter Annahme der Giltigkeit der Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac folgende Grenzen t_1 und t_2, zwischen welchen die Verbrennungstemperatur nothwendig liegt (5) :

	$\frac{P}{P_0}$	t_1	t_2
$^2/_3$ Vol. CO + $^1/_3$ Vol. O	10,78	4140	2612
„ + „	10,19	3900	2537
„ + 0,1079 O	9,05	3066	2198
„ + 0,6857 O	8,89	2760	2154
„ + 0,8554 O	8,44	2537	2031
„ + 1,0861 O	7,86	2280	1875

(1) Chem. Soc. J. 1877, **1**, 1 bis 24 u. 125 bis 142. — (2) Compt. rend. **84**, 407 bis 412; Ann. chim. phys. [5] **12**, 302 bis 310; Chem. Centr. 1877, 250. — (3) JB. f. 1867, 39 bis 48. — (4) JB. f. 1876, 66. — (5) Vgl. JB. f. 1867, 41.

			$\frac{P}{P_0}$	t_1	t_2
2/3 Vol. CO	+	1,2563 N	7,73	2203	1838
"	+	"	7,35	2083	1734
"	+	1,7145 O	6,67	1875	1548
"	+	2,1559 O	5,88	1505	1319
"	+	3,1629 O	4,79	1150	1034
2/3 Vol. H	+	1/3 Vol. O	9,97	3809	2449
"	+	"	9,75	3718	2389
"	+	1,2599 N	7,49	2126	1715.

R. A. Mees (1) hat eine Abhandlung über die *Theorie der Flammen* veröffentlicht.

A. Schuller und V. Wartha (2) haben Ihr (3) abgeändertes Bunsen'sches Eiscalorimeter zur Bestimmung der *Verbrennungswärme des Wasserstoffs* benutzt. Dieselben wählten als Wärmeeinheit die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0 und 100°, weil diese Einheit jeder Zeit mit verhältnifsmäfsig geringen Mitteln und sehr genau wieder gefunden werden kann, da der Schmelz- und Siedepunkt die am genauesten bestimmbaren Temperaturen sind. Als Mafs dieser Wärmeeinheit fanden Schuller und Wartha 0,015442 g eingesogenes Quecksilber. Diese Einheit ist nach den von Bosscha (4) corrigirten Versuchsergebnissen Regnault's 1,11 mal gröfser als die gebräuchliche Einheit. Aus den Beobachtungen Bunsen's (5) ergiebt sich die einer mittleren Calorie entsprechende Quecksilbermenge zu 0,01541 g. Diese Zahl könne aber darum keinen Anspruch auf die Genauigkeit der obigen von 1/1000 machen, da nicht angegeben sei, ob das Gewicht des Wassers auf den luftleeren Raum bezogen wurde oder nicht, welche Correction schon allein die erwähnte Grenze übersteige. Berechnet man endlich denselben Werth aus den Versuchen Regnault's mit Zugrundelegung des Bunsen'schen (6) Werthes

(1) Arch. néerland. 12, 413 bis 444. — (2) Ber. 1877, 1298; ausführl. Ann. Phys. [2] 3, 359 bis 383. — (3) JB. f. 1876, 50. — (4) JB. f. 1869, 82 und 83. — (5) In der im JB. f. 1870, 79 angeführten Abhandlung. — (6) JB. f. 1870, 81.

für die Dichtigkeit des Eises (0,91674) und desjenigen Regnault's (1) für die latente Schmelzwärme des Wassers (79,25), so erhält man für die einer mittleren Calorie entsprechende Quecksilbermenge 0,01573 g. Die Ursache dieses wesentlichen Unterschieds erblicken Schuller und Wartha in den von einander gänzlich verschiedenen Untersuchungsmethoden. In folgender Tabelle haben Schuller und Wartha die bisher von anderen Beobachtern gefundenen Werthe und den Ihrigen verglichen :

Wärmemenge für 1 g H bei 0° u. 760 mm in mittleren Grammcalorien	Beobachter und Datum	
33584	Andrews	1845
33633	Thomsen (2)	1870
33971	v. Than (3)	1877
34095	Favre und Silbermann	1843
34126	Schuller und Wartha	1877.

Aus vorstehendem Versuchswerthe berechnen Schuller und Wartha unter gewissen Voraussetzungen das Wärmeäquivalent der Affinität zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bei der Verbindung zu Wasser, die Energiedifferenz des Knallgases E = 28810,7 cal.

C. v. Than (4) hat die *Verbrennungswärme des Knallgases* in geschlossenen Gefäſsen bestimmt, indem Er in einem kleinen Glasgefäſs eine gemessene Menge Knallgas in der Eprouvette des Bunsen'schen (5) Eiscalorimeters verbrannte und die auf diese Art erzeugte Wärmemenge maſs. Wenn 1 g Wasserstoffgas von 0° und 760 mm Druck mit der nöthigen Menge Sauerstoff in geschlossenem Gefäſs vollständig zu flüssigem Wasser von 0° verbrennt, so werden 33,863 Grammwärmeeinheiten erzeugt. Diese Zahl ist mit den bisher meistens gebrauchten Verbrennungswärmen des Wasserstoffs nicht direct zu vergleichen, da diese sich auf die Verbrennung in offenen Gefäſsen

(1) Ann. chim. phys. [3] 8, 5; Ann. Phys. 69, 42. — (2) JB. f. 1871, 72. — (3) Dieser Bericht nachstehend. — (4) Ber. 1877, 947 nebst Berichtigung das. 2141. — (5) JB. f. 1870, 80.

bei gewöhnlichem Luftdruck beziehen. Ein Controlversuch nach einer neuen, von den Einflüssen der beim Messen der Gase nicht zu umgehenden Fehler unabhängigen Methode ergab 33,964.

Berthelot (1) hat die thermische Bildung der *Chlorsäure* und der Chlorate untersucht, indem Er den schön krystallisirten chlors. Baryt $Ba(ClO_3)_2 + H_2O$ als Ausgangspunkt nahm. Er fand bei 19° :

$Ba(ClO_3)_2$ gelöst + 6 SO_2 gelöst = $BaSO_4$ gefällt + 2 HCl verdünnt + 5 H_2SO_4 verdünnt . . . . + 428600,
H_2SO_4 verdünnt + $Ba(ClO_3)_2$ gelöst . . . . + 9200,

wonach :

2 ClO_3H verdünnt + BaO gelöst . . . . + 27600;
2 ClO_3H verdünnt + 6 SO_2 gelöst = 6 H_2SO_4 verdünnt + 2 HCl verdünnt . . . 428600 — 9200 = + 419400 (2).

Ferner werden folgende Werthe gegeben :

Cl_2Gas + O_5 + H_2O + Wasser = 2 ClO_3H verdünnt . . . — 24000,
Cl_2 + O_6 + H_2 + Wasser = 2 ClO_3H verdünnt . . . + 45000,
2 ClO_3H verdünnt = 2 HCl verdünnt + O_6 . . . + 33600.

	HCl verdünnt	ClO_3H verdünnt
+ $^1/_2$ K_2O verdünnt . . .	+ 13700	+ 13700
+ $^1/_2$ Na_2O verdünnt . . .	+ 13700	+ 13700
+ $^1/_2$ BaO verdünnt . . .	+ 13850	+ 13800.

Zersetzungswärme der Chlorate in Chloride und Sauerstoff :

$KClO_3$ fest = KCl fest + O_3 . . . + 11000,
$NaClO_3$ = NaCl + O_3 . . . + 12300,
$Ba_{1/2}ClO_3$ = $Ba_{1/2}Cl$ + O_3 . . . + 12600.

Bildungswärme der Chlorate aus den Elementen :

Cl + O_3 + K = ClO_3K fest 94600,
Cl + O_3 + Na = ClO_3Na . . . . 85400.

Verschiedene Reactionen :

3 Cl_2 + 3 K_2O verdünnt = 3 ClOK verdünnt + 3 KCl verdünnt . . . + 76200,
3 Cl_2 + 3 Na_2O „ = 3 ClONa „ + 3 NaCl „ . . . + 75900,
3 Cl_2 + $^3/_2$ BaO „ = 3 $ClOBa_{1/2}$ „ + $^3/_2$ $BaCl_2$ „ . . . + 75100;

(1) Ann. chim. phys. [5] 10, 377 bis 389. — (2) Thomsen fand 412600.

$3 Cl_2 + 3 K_2O$ verdünnt	=	ClO_3K	gelöst	+ 5 KCl verdünnt	...	+ 94200,
$3 Cl_2 + 3 Na_2O$ „	=	ClO_3Na	„	+ 5 NaCl „	...	+ 94200,
$3 Cl_2 + 3 BaO$ „	=	$ClO_3Ba_{1/2}$	„	+ $^5/_2 BaCl_2$ „	...	+ 95000;
$3 Cl_2 + 3 K_2O$ „	=	6 KCl	„	+ O_3	. . . .	+111000,
$3 Cl_2 + 3 Na_2O$ „	=	6 NaCl	„	+ O_3	. . . .	+110000,
$3 Cl_2 + 3 BaO$ „	=	$3 BaCl_2$	„	+ O_3	. . . .	+111800;
3 ClOK gelöst	=	ClO_3K	„	+ 2 KCl	. . . .	+ 18000,
3 ClONa „	=	ClO_3Na	„	+ 2 NaCl	. . . .	+ 18800,
$3 ClOBa_{1/2}$ „	=	$ClO_3Ba_{1/2}$	„	+ $BaCl_2$	. . . .	+ 19900.

Stufenweise Oxydation :

$Cl_2 + O +$ Wasser $= Cl_2O$ verdünnt . . . — 5800 (1),
$Cl_2 + O_5 +$ Wasser $= Cl_2O_5$ „ . . . —24000.

Lösungswärme des *Kaliumperchlorats* :

ClO_4K + sein 100faches Gewicht Wasser bei 23° . . . — 12130.

Berthelot (2) macht hinsichtlich der Rolle des Drucks bei chemischen Erscheinungen darauf aufmerksam, dafs bei der Verflüssigung des Sauerstoffs durch Pictet (3) die *Zersetzung des Kaliumchlorats* in Sauerstoff und Chlorkalium, welche unter Wärmeabgabe statt hat und nicht durch den umgekehrten Vorgang begrenzt wird, nicht aufgehalten worden ist durch einen Druck von 320 atm.

Berthelot (4) hat die *Bildungswärme der Bromsäure* bestimmt durch Reduction von sehr reinem Kaliumbromat vermittelst schwefliger Säure bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von Chlorwasserstoffsäure :

BrO_3K + Wasser (50 Thl.) bei 11° . . . . — 9850,
Br_2 flüssig $+ O_5 + H_2O +$ Wasser $= Br_2O_5, H_2O$ verdünnt — 49600.

Hiernach

Br_2 Gas $+ O_5 + H_2O +$ Wasser $= Br_2O_5, H_2O$ verdünnt . . . — 42200.

Ferner hat man für die Bromsäure und die gelösten Bromate :

BrO_3H verdünnt = HBr verdünnt + O_3 . . . 15500,
BrO_3K fest = KBr fest + O_3 . . . 11100.

(1) J. Thomsen (Ber. 1877, 1027) macht darauf aufmerksam, dafs nach Seiner (JB. f. 1875, 76) Abhandlung statt dieser irrthümlichen Zahl der Werth — 8600 zu setzen ist. — (2) Compt. rend. 85, 1219. — (3) Dieser JB. S. 69. — (4) Compt. rend. 84, 679; Chem. Centr. 1877, 317.

Berthelot (1) fand für die *Bildung der Hypobromite* bei Ueberschufs von Alkali :

Na_2O (1 Aeq. in 8 l) + Br_2 bei 9° . . . 12000,

K_2O (1 Aeq. in 4 l) + Br_2 bei 11° . . . 11900,

BaO (1 Aeq. in 6 l) + Br_2 bei 13° . . . 11400.

Nimmt man an, dafs verdünnte unterbromige Säure bei der Vereinigung mit Basen ebensoviel Wärme entwickele, wie die unterchlorige Säure, nämlich 9500, so ergiebt sich für die *Bildungswärme der unterbromigen Säure* :

Br_2 flüssig + O + Wasser = Br_2O verdünnt . . . — 13400,

Br_2 Gas + O + Wasser = Br_2O verdünnt . . . — 6000.

Berthelot (2) hat die *Jodsäure* in thermischer Hinsicht untersucht und überhaupt die Halogene bezüglich der Bildung von Sauerstoffverbindungen mit einander verglichen. Löst man Jod in verdünnter Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur, unter Anwendung des schraubenförmigen Rührers (3), so bemerkt man während der ersten Minute eine Temperaturerniedrigung bis zu — 0,3°, wenn man z. B. 31 g Jod nimmt auf 500 ccm Lösung eines halben Aeq. Kali, während sich der gröfste Theil des Jods löst. Dann steigt das Thermometer in Folge einer neuen Reaction, welche sich über 4 bis 5 Minuten ausdehnt, indefs das Jod ganz in Lösung geht. Hiernach enthält die Flüssigkeit Kalium-Jodat und -Jodid. Die anfängliche Erscheinung schreibt Berthelot der Bildung von Hypojodit zu, welches sich sogleich in Jodat umsetze.

J_2 + K_2O (1 Aeq. in 2 l), bei 14° :

Erste Wirkung	— 1160
Zweite Wirkung	+ 1300
Gesammtwirkung . .	+ 140.

(1) Compt. rend. 84, 680; Chem. Centr. 1877, 317. — (2) Compt. rend. 84, 734; Chem. Centr. 1877, 346. — (3) JB. f. 1875, 50.

$J_2 + K_2O$ (1 Aeq. in 4 l), bei 15° :

Nach Zusatz der ersten Hälfte Jod	erste Wirkung . . .	—	760
	zweite Wirkung . .	+	600
	Gesammtwirkung . .	—	160;
Nach Zusatz des Jodrestes . . .	erste Wirkung . . .	—	380
	zweite Wirkung . .	+	340
	Gesammtwirkung . .	—	40;
Gesammtwärmeentwicklung beider vereinigten Wirkungen .		—	200.

$J_2 + K_2O$ (1 Aeq. in 8 l), bei 15° :

Erste Wirkung	—	2540
Zweite Wirkung	+	2360
Gesammtwirkung . .	—	180.

Sonach reicht die erste Wirkung aus, um eine directe chemische Reaction hervorzurufen, welche sich unter Wärmeabsorption vollzieht; eine ziemlich seltene Erscheinung. Diese Absorption beträgt über — 2500 für die Reaction :

$J_2 + K_2O$ (1 Aeq. in 8 l) = JOK gelöst + KJ verdünnt.

Auch die Bildung des Jodats findet in verdünnten Lösungen unter Wärmeabsorption statt :

3 J_2 (fest oder gelöst) + 3 K_2O (1 Aeq. in 4 l oder 8 l)
= 5 KJ gelöst + JO_3K gelöst . . . — 600.

Wenn dagegen Jodid und Jodat in Form von Krystallen gebildet würden, würde die Reaction entwickeln + 31600; und wenn man sie auf das feste Kalihydrat KOH beziehen würde 106500, oder richtiger auf das krystallisirte Hydrat KOH + 2 H_2O immerhin 31400. Die wirkliche Reaction (1), ohne den Einflufs des Lösungsmittels, entbindet demnach Wärme. Ferner haben folgende Wärmeentwicklungen statt :

JO_3H (1 Aeq. in 1 l) + $^1/_2$ K_2O (1 Aeq. in 1 l) = JO_3K gelöst bei 13° + 14300,
JO_3H (1 Aeq. in 4 l) + $^1/_2$ K_2O (1 Aeq. in 4 l) = JO_3K gelöst + 14250;

(1) Siehe Berthelot, JB. f. 1873, 76.

JO_3H krystallisirt, 1 Thl. + 45 Thl. Wasser bei 12° . . . —2670 (1),
JO_3H (1 Aeq. in 1 l) + sein Volum Wasser bei 13° . . . — 300,
JO_3H (1 Aeq. in 2 l) „ . . . — 80,
JO_3H (1 Aeq. in 4 l) „ . . . — 0;
J_2O_5 rein und geprüft, 1 Thl. + 45 Thl. Wasser bei 12° . —1620 (2);
$2JO_3H, J_2O_5$, eine ganz bestimmte Verbindung, 1 Thl. + 45 Thl. Wasser bei 12° . . . —5720.

Die drei Lösungen enthalten die Säure in dem nämlichen Molekularzustand, denn sofort nach ihrer Bereitung entwickeln sie mit Kali (1 Aeq. in 2 l) die gleiche Wärmemenge :

für $^1/_2$ J_2O_5 . . . + 14280; für JO_3H . . . + 14810; für $^1/_2$ (JO_3H, $^1/_2$ J_2O_5) . . . +14850.

JO_3K krystallisirt, 1 Thl. + 40 Th. Wasser bei 12° . . . — 6050,
JO_3K (1 Aeq. in 2 l) + sein Volum Wasser bei 13° . . . — 860,
JO_3K (1 Aeq. in 4 l) „ . . . — 0;
JO_3K, JO_3H krystallisirt, 1 Thl. + 40 Thl. Wasser . . . . —11800.

Aus diesen Werthen ergiebt sich für die *Bildung der Säure* und ihrer *Salze* :

J_2 fest + O_5 + Wasser	= JO_3H verdünnt	. . .	+ 45200 (3),
J_2 fest + O_5	= J_2O_5 wasserfrei	. . .	+ 46800,
J_2 Gas + O_5	= J_2O_5 fest	. . .	+ 37800,
J_2 fest + O_6 + H_2 + Wasser	= $2JO_3H$ gelöst	. . .	+114200,
J_2 fest + O_6 + H_2	= $2JO_3H$ krystallisirt	. . .	+119600,
J_2O_5 fest + H_2O fest	= $2JO_3H$ krystallisirt	. . .	+ 2260;
J_2O_5 fest + $2JO_3H$ fest	= $2JO_3H, J_2O_5$	. . .	+ 1240;
JO_3H gelöst	= $HJ + O_3$	. . .	— 43900.
JO_3H krystallisirt + KOH fest	= JO_3K krystall. + H_2O fest		+ 31500,
JO_3K krystallisirt + JO_3H fest	= JO_3K, JO_3H fest	. . .	+ 3100,
J fest + O_3 + K	= JO_3K fest	. . .	+123900,
J Gas + O_3 + K	= JO_3K fest	. . .	+128400;
JO_3K fest	= KJ fest + O_3	. . .	— 44100,
JO_3K gelöst	= KJ gelöst + O_3	. . .	— 43400.

Die Bildungswärme des Kaliumjodats übersteigt diejenige des Bromats und des Chlorats :

(1) **Ditte** hat gefunden — 2240, **Thomsen** — 2170 bei wenig verschiedener Temperatur. — (2) **Ditte** hat gefunden — 1900, **Thomsen** — 1780 bei wenig verschiedener Temperatur. — (3) **Thomsen** fand auf analytischem Weg 43000.

$$J \text{ Gas} + O_3 + K = JO_3K \text{ fest} \quad . . . \quad +128400,$$
$$Cl \text{ Gas} + O_3 + K = ClO_3K \text{ fest} \quad . . . \quad +94600,$$
$$Br \text{ Gas} + O_3 + K = BrO_3K \text{ fest} \quad . . . \quad +87600.$$

So steigt denn auch die Beständigkeit der drei Salze vom Bromat zum Chlorat und Jodat, was auch aus der Vergleichung folgender Zersetzungswärmen hervorgeht :

$$ClO_3K = KCl + O_3 \quad . . . \quad +11000,$$
$$BrO_3K = KBr + O_3 \quad . . . \quad +11100,$$
$$JO_3K = KJ + O_3 \quad . . . \quad -44100.$$

Die Vergleichung der drei Grundreactionen der Halogene auf ein Alkali ergiebt :

$$3\,Cl_2 \text{ Gas} + 3\,K_2O \text{ verdünnt} \begin{cases} 3\,ClOK \text{ gelöst} + 3\,KCl \text{ gelöst} \quad . . . \quad +76200, \\ ClO_3K \text{ gelöst} + 5\,KCl \text{ gelöst} \quad . . . \quad +94200, \\ 6\,KCl \text{ gelöst} + O_3 \quad . . . . \quad +111000; \end{cases}$$

$$3\,Br_2 \text{ Gas} + 3\,K_2O \text{ verdünnt} \begin{cases} 3\,BrOK \text{ gelöst} + 3\,KBr \text{ gelöst} \quad . . . \quad +57600, \\ BrO_3K \text{ gelöst} + 5\,KBr \text{ gelöst} \quad . . . \quad +54000, \\ 6\,KBr \text{ gelöst} + O_3 \quad . . . . \quad +74400; \end{cases}$$

$$3\,J_2 \text{ Gas} + 3\,K_2O \text{ verdünnt} \begin{cases} 3\,JO_3K \text{ gelöst} + 3\,KJ \text{ gelöst} \quad . . . . \quad +19500 - 3\,a, \\ JO_3K \text{ gelöst} + 5\,KJ \text{ gelöst} \quad . . . . \quad +26400, \\ 6\,KJ \text{ gelöst} + O_3 \quad . . . . \quad -17700. \end{cases}$$

Danach stimmen die hauptsächlichsten chemischen Umstände bei der Bildung der Verbindungen zwischen Sauerstoff und den Halogenen überein mit den thermischen Angaben.

Berthelot (1) hat von neuem (2) die *Verbrennungswärme des Schwefels* bestimmt :

$$S + O_2 = SO_2 \text{ Gas} \quad . . . . . \quad 69100.$$

Wegen der nicht vollständig zu vermeidenden Bildung von etwas Schwefelsäureanhydrid mufs die wahre Zahl ein wenig geringer sein. Angewandt wurde reiner oktaëdrischer Schwefel;

(1) Compt. rend. 84, 674; Chem. Centr. 1877, 314. — (2) Es hatten gefunden : Dulong 83200, Hess 82200, Andrews 78800, Favre und Silbermann 71200, welche hohen Zahlen wohl nicht allein der Bildung von Schwefelsäureanhydrid zuzuschreiben seien, sondern die Erwägung hervorriefen, dafs die Gegenwart von Spuren von Feuchtigkeit die Bildung von Schwefligsäurehydrat bedingen, unter Entbindung nahezu der doppelten Wärmemenge als für wasserfreies SO_2.

der aus Schwefelblumen ausgezogene unlösliche Schwefel würde die gleiche Zahl geben, da seine Umwandlung in oktaëdrischen Schwefel gegen 18° weder Bindung noch Entbindung von Wärme erzeugt.

Berthelot (1) erschliefst die *Bildungswärme der Schwefelsäure* und von Sulfaten aus folgenden Angaben, welche Er für die genauesten erachtet :

$S + O_2 = SO_2$ Gas . . . . 69100 (Berthelot) (2)
SO_2 Gas + Wasser = SO_2 gelöst . . . . 7700 (Favre, Thomsen)
SO_2 gelöst + Cl_2 Gas + $2H_2O$ = SO_3, H_2O verdünnt 73900 (Thomsen)
$H + Cl$ = HCl verdünnt . . . . 39300 (Thomsen)
$H_2 + O = H_2O$ . . . . 69000 (Mittel, versch. Forscher),
woraus
SO_2 gelöst + O + H_2O + Wasser = SO_3, H_2O verdünnt 64300
SO_2 Gas + O + H_2O + H_2O = SO_3, H_2O verdünnt 72000
$S + O_3 + H_2O = SO_3, H_2O$ verdünnt . . . . 141000.
Man hat auch
SO_3 + Wasser = SO_3, H_2O verdünnt . . . . . 37400 (Berthelot)
SO_3H_2O rein + Wasser = SO_3, H_2O verdünnt . 17000 (versch. Forscher),
woraus
$S + O_3 = SO_3$ wasserfrei 103600
$SO_2 + O = SO_3$ wasserfrei 34400
$S + O_3 + H_2O = SO_3, H_2O$ 124000
$S + O_4 + H_2 = SO_4H_2$ . . . . 193000.
Endlich hat man, nach verschiedenen Forschern :
$S + O_4 + K_2 = SO_4K_2$ 342200
$S + O_4 + Na_2 = SO_4Na_2$ 326400
$S + O_4 + Pb = SO_4Pb$ 214000
$S + O_4 + Zn = SO_4Zn$ 233400
$S + O_4 + Cu = SO_4Cu$ . . . . . 182800.

Berthelot (3) hat die *Bildungswärme des Bromwasserstoffs* (4) bestimmt. Der Versuch ergab
SO_2 gelöst + Br_2 flüssig + $2H_2O$ = SO_3, H_2O verdünnt + HBr verdünnt . . 54400.

(1) Compt. rend. **84**, 676; Chem. Centr. 1877, 315. — (2) Dieser Ber. S. 112. — (3) Compt. rend. **84**, 677; Chem. Centr. 1877, 315. — (4) Favre und Silbermann hatten bei Verdrängung des Broms durch Chlor aus Bromkalium gefunden :
H + Br flüssig + Wasser = HBr verdünnt . . . . 28400.

Nach der Bildungswärme der Chlorwasserstoffsäure (aus den Elementen) und der Schwefelsäure (mittelst Chlor und schwefliger Säure) (1) folgt daraus :

H + Br flüssig + Wasser = HBr gelöst 29500,

wonach

H + Br Gas + Wasser = HBr verdünnt . . . . . 33100.

Berthelot (2) fand anderwärts

HBr Gas + Wasser = HBr verdünnt 20000,

wonach

H + Br flüssig = HBr Gas 9500
H + Br fest = HBr Gas 9400
H + Br Gas = HBr Gas . . . . 13500.

Berthelot (3) hat die *Bildungswärme des Jodwasserstoffs* (4) bestimmt. Durch Auflösung von Jod in stark überschüssiger schwefliger Säure ergab sich :

SO_2 verdünnt + J_2 fest + 2 H_2O = SO_3, H_2O verdünnt + HJ verdünnt . . 21800.

Hiernach hat man

H + J fest + Wasser = HJ verdünnt . . . 13200
H + J Gas + Wasser = HJ verdünnt . . . 18800
H + J fest = HJ Gas . . . . — 6400
H + J flüssig = HJ Gas . . . . — 4500
H + J Gas = HJ Gas . . . . — 800.

Die Zahlen für die *Bildungswärmen der drei Wasserstoffsäuren* aus ihren gasförmigen Elementen stehen in dem ungefähren Verhältnifs von 0 : 1 : 2, da

H + Cl Gas . . . 22000, H + Br Gas . . . 13500, H + J Gas . . . — 800.

Berthelot (5) bemerkt, dafs Er bei der Berechnung der *Zersetzungswärmen des salpeters. Ammoniaks* (6) irrthümlicherweise 20000 Wärmeeinheiten zu viel zugezählt hat und giebt die folgenden berichtigten Zahlen :

(1) Dieser Ber. S. 113. — (2) JB. f. 1876, 82 u. f. 1873, 82. — (3) Compt. rend. 84, 678; Chem. Centr. 1877, 316. — (4) Favre und Silbermann fanden bei Fällung des Jods durch Chlor aus Jodkalium

H + J fest + Wasser = HJ verdünnt 15000
Thomsen nach derselben Reaction . . . . . 13200.

(5) Ann. chim. phys. [5] 10, 364. — (6) JB. f. 1876, 90.

NO_2H, NH_3 fest	=	$N_2O + 2\,H_2O$ flüssig . . .	37300
„ geschmolzen	=	$N_2O + 2\,H_2O$ Gas . . ungefähr	26000
„ „	=	$N_2 + O + 2\,H_2O$ Gas „	44000
„ „	=	$N + NO + 2\,H_2O$ Gas . . .	1000
„ „	=	$1^1/_2 N + ^1/_2 NO_2 + 2\,H_2O$ Gas .	32000
„ „	=	NO_2H Gas + NH_3 Gas . .	— 30000.

J. Thomsen (1) hat die *Bildungswärmen* von Verbindungen des *Platins* und *Palladiums* bestimmt für eine Temperatur von etwa 18° und für Pt = 198 und Pd = 108.

a. Bildungswärme der Haloïddoppelsalze des Platins:

Reaction:	Wärme-entwicklung:	Erklärungen:
$(Pt, Cl_4, 2\,KCl)$	89500	Dem Chlorid und Bromid entsprechende wasserfreie Salze.
$(Pt, Br_4, 2\,KBr)$	59260	
$(Pt, Cl_4, 2\,NaCl)$	73720	
$(Pt, Br_4, 2\,NaBr)$	46790	
$(Pt, Cl_4, 2\,NaCl, 6\,H_2O)$	92890	Wasserhaltiges Natrium-Platinchlorid und -Platinbromid.
$(Pt, Br_4, 2\,NaBr, 6\,H_2O)$	65330	
$(Pt, Cl_2, 2\,KCl)$	45170	Dem Chlorür und Bromür entsprechende Salze.
$(Pt, Cl_2, 2\,AmCl)$	42550	
$(Pt, Br_2, 2\,KBr)$	32310	

b. Lösungswärme der Haloïddoppelsalze:

Salz:	Wärme-entwicklung:	Erklärungen:
$PtCl_6K_2$	— 13760	
$PtBr_6K_2$	— 12260	
$PtCl_6Na_2$	+ 8540	Aus diesen Zahlen folgt die Wärmeentwicklung bei der Aufnahme der 6 Mol. Krystallisationswasser $(PtCl_6Na_2, 6\,H_2O) = 19170$ $(PtBr_6Na_2, 6\,H_2O) = 18540$
$PtBr_6Na_2$	+ 9990	
$PtCl_6Na_2 . 6\,H_2O$	— 10630	
$PtBr_6Na_2 . 6\,H_2O$	— 8550	
$PtCl_4K_2$	— 12220	
$PtCl_4Am_2$	— 8480	
$PtBr_4K_2$	— 10630	

(1) J. pr. Chem. [2] **15**, 435 bis 473.

c. Reactionen auf nassem Wege :

Reaction :	Wärme-entwicklung :	Erklärungen :
(Pt, Cl_4, 2 RClAq)	84620	Für 2 R kann in diesen Reactionen H_2, K_2, Na_2, Am_2 oder 1 Atom der Metalle der alkalischen Erden oder der Magnesiummetalle eingehen, ohne Aenderung der Wärmeentwicklung.
(Pt, Br_4, 2 RBrAq)	57160	
(Pt, Cl_2, 2 RClAq)	41830	
(Pt, Br_2, 2 RBrAq)	31440	
(Pt, O_2, 6 HClAq)	64060	Auch in diesen Reactionen kann ohne Aenderung der Wärmeentwicklung 1 Mol. Wasserstoff durch 2 Aeq. der genannten Metalle vertreten sein.
(Pt, O_2, 6 HBrAq)	80360	
(Pt, O, 4 HClAq)	31550	
(Pt, O, 4 HBrAq)	43440	

Palladiumverbindungen:

(Pd, Cl_4, 2 KCl)	79060	Bildungswärme der Doppelchloride, des Jodürs und der Hydrate der Oxyde des Palladiums.
(Pd, Cl_2, 2 KCl)	52670	
(Pd, J_2, H_2O)	18180	
(Pd, O_2, 2 H_2O)	30430	
(Pd, O, H_2O)	22710	
($PdCl_6K_2$, Aq)	— 15000?	Lösungswärme der Doppelchloride.
($PdCl_4K_2$, Aq)	— 13630	
(Pd, Cl_4, 2 HClAq)	72940?	Bildungswärme der Chlorpalladiumwasserstoffsäuren in wässeriger Lösung.
(Pd, Cl_2, 2 HClAq)	47920	
(Pd, O_2, 6 HClAq)	52380?	
(Pd, O, 4 HClAq)	37640	
(PdO_4H_4, 6 HClAq)	21950?	Wärmeentwicklung beim Lösen der Hydrate in Chlorwasserstoffsäure.
(PdO_2H_2, 4 HClAq)	14930	

Für das Palladiumchloridkalium konnte die Lösungswärme nicht mit großer Genauigkeit bestimmt werden; deshalb wurde den von diesem Werthe abgeleiteten Zahlen ein Fragezeichen hinzugefügt, um eine Unsicherheit anzudeuten.

J. Thomsen (1) hat die *Bildungswärmen* von Verbindungen des *Magnesiums, Calciums, Strontiums und Baryums* bestimmt. Mehrere der Werthe für Baryum sind unter der Voraussetzung berechnet, daß die Bildungswärme des Baryumhydrats 148000 cal ist.

(1) J. pr. Chem. [2] 16, 97 bis 124.

Reaction	Magnesium R = Mg	Calcium R = Ca	Strontium R = Sr	Baryum R = Ba
(R, O)	145860	131360	130980	130380
(R, O, H_2O)	148960	146460	148180	148000
(R, O, Aq)	—	149460	157780	158260
(R, O_2, N_2O_4)	—	207210	223830	229720
(R, O_2, SO_2)	282310	248970	259820	266490
(R, Cl_2)	151010	170230	184550	194250
(R, Br_2)	—	141250	157700	169460
(R, J_2)	—	107650	—	—
(R, Cl_2, 6 H_2O)	183980	191980	203190	—
(R, Br_2, 6 H_2O)	—	166850	181010	—
(R, Cl_2, 2 H_2O)	—	—	—	201250
(R, Br_2, 2 H_2O)	—	—	—	178570
(RCl_2, Aq)	35920	17410	11140	2070
(RBr_2, Aq)	—	24510	16110	4980
(RJ_2, Aq)	—	27690	—	—
(R, Cl_2, Aq)	186930	187640	195690	196320
(R, Br_2, Aq)	165050	165760	173810	174440
(R, J_2, Aq)	134630	135340	143390	144020
(RCl_2, 6 H_2O)	32970	21750	18640	—
(RBr_2, 6 H_2O)	—	25600	23310	—
(RCl_2, 2 H_2O)	—	—	—	7000
(RBr_2, 2 H_2O)	—	—	—	9110
(RO_2H_2Aq, 2 HClAq)	27690	27900	27630	27780
(RO_2H_2Aq, SO_3Aq)	31220	31140	30710	36900.

Der letzte Werth 36900 cal enthält die Neutralisationswärme des Baryumsulfats mit der Präcipitationswärme des Salzes vermehrt.

Weitere Lösungswärmen:

Formel	Wassermenge	Lösungswärme
$MgCl_2 . 6 H_2O$	400 Mol.	+ 2950
$CaCl_2 . 6 H_2O$	400 „	— 4340
$SrCl_2 . 6 H_2O$	400 „	— 7500
$BaCl_2 . 2 H_2O$	400 „	— 4930
$CaBr_2 . 6 H_2O$	450 „	— 1090
$SrBr_2 . 6 H_2O$	400 „	— 7200
$BaBr_2 . 2 H_2O$	400 „	— 4130

Formel	Wassermenge	Lösungswärme
$MgN_2O_6 . 6 H_2O$	400 Mol.	— 4220
$CaN_2O_6 . 4 H_2O$	400 „	— 7250
$SrN_2O_6 . 4 H_2O$	400 „	—12290
CaN_2O_6	400 „	+ 3950
SrN_2O_6	400 „	— 4620
BaN_2O_6	400 „	— 9400
$MgSO_4 . 7 H_2O$	400 „	— 3910
$CaSO_4 . 2 H_2O$	— „	— 600
$SrSO_4$	— „	—
$BaSO_4$	— „	— 5580.

Berthelot (1) fand nach zwei verschiedenen Methoden die *Verdampfungswärme der Salpetersäurehydrats* NO_3H im Mittel zu 7250 cal für 63 g. Für die *Bildung der Salpetersäure* aus dampfförmigem Wasser und Salpetersäureanhydrid ergiebt sich

$$N_2O_5 \text{ Gas} + H_2O \text{ Gas} = 2\,NO_3H \text{ Gas} \ldots + 10600 \text{ cal.}$$

Derselbe fand für die *Synthese der Essigsäure* $C_2H_4O_2$ = 60 g: Verdampfungswärme 7260 cal; Wärmecapacität zwischen 96° und 26° 31300 cal; $C_2H_4O_2 + 53\,H_2O$ bei 26° ... 220 cal; für *Essigsäureanhydrid*: $C_4H_6O_3$ flüssig, gelöst in K_2O (1 Aeq. in 4 l) bei 24° ... 41420 cal; $C_4H_6O_3$ Dampf bei 137°, condensirt in derselben Kalilösung bei 22° ... 53260 cal; Wärmecapacität zwischen 122° und 23° .. 44400 cal. Daraus berechnet sich die Verdampfungswärme von $C_4H_6O_3$ bei 137° zu 6740 cal. Ferner wurde gefunden:

$$C_4H_6O_3 \text{ flüssig} + H_2O \text{ flüssig} = 2\,C_2H_4O_2 \text{ flüssig} \ldots + 13900,$$
$$C_4H_6O_3 \text{ Gas} + H_2O \text{ Gas} = 2\,C_2H_4O_2 \text{ Gas} \ldots + 15760.$$

Berthelot (2) beschreibt und veranschaulicht durch eine Zeichnung einen Apparat zur *Messung der Verdampfungswärme von Flüssigkeiten,* welcher einen von Flüssigkeitströpfchen möglichst freien Dampf aus dem Generator in das Calorimeter gelangen läfst. Es wird nämlich der Dampf vom oberen Halse

(1) Compt. rend. **84**, 1467; Chem. Centr. 1877, 590; Ann. chim. phys. [5] **12**, 529. — (2) Compt. rend. **85**, 646; ausführl. Ann. chim. phys. [5] **12**, 550 bis 559.

des Siedegefäfses aus durch ein den Boden des letzteren durchsetzendes Rohr herab in das Calorimeter geführt.

Croullebois (1) versucht die von Pfaundler (2) untersuchten Wärmeentwicklungen beim *Lösen von Schwefelsäure* in Wasser für verschiedene Temperaturen umzurechnen, unter Anwendung einer seit langer Zeit von Kirchhoff gegebenen Beziehung zur Wasserdampfspannung der Lösung. — Berthelot (2) weist aber nach, dafs die so berechneten Werthe unannehmbar sind, indem sie in starkem Gegensatz zu den Beobachtungen stehen, und erinnert an Seine (3) allgemeine Formel, welche die Abhängigkeit der Wärmeentwicklungen bei verschiedenen Temperaturen von den Wärmecapacitäten der Bestandtheile und der resultirenden Verbindung ausdrückt.

E. Maumené (4) weist auf Seine (5) Beobachtungen hin, wonach frisch erhitzte Schwefelsäure mit Wasser nicht die gleiche Wärmeentbindung geben soll, wie nach mehrmonatlicher Aufbewahrung.

Nach Berthelot (6) entwickelt die *Schwefelsäure*, sei sie frisch erwärmt oder beträchtliche Zeit aufbewahrt, stets identische Wärmemengen. Bei Einwirkung von 1 Thl. Schwefelsäure, welche nahezu 98 Proc. wirkliche Schwefelsäure enthielt, auf 70 Thl. Wasser wurden entbunden :

Säure, mehrere Jahre aufbewahrt,	bei 22° . . .	168200 cal
„ , einen Monat	„ , „ 20° . . .	167000 „
„ , frisch zum Sieden erhitzt,	„ 17° . . .	166600 „ .

Die sehr kleinen Unterschiede zwischen diesen Zahlen werden noch verringert durch Beziehung auf die nämliche Temperatur, z. B. 22°. Man hat dann 168200; 167700; 168300. Die so erhaltenen Lösungen liefern bei der Vereinigung mit Basen genau die gleichen Wärmemengen :

$^1/_2$ SO_4H_2 (49 g in 2 l) + NH_3 (17 g in 1 l) bei 22° :

Säure, frisch erwärmt und frisch gelöst	+ 14560 cal
„ , seit zwölf Jahren gelöst	+ 14540 „ .

(1) Compt. rend. 85, 617; Phil. Mag. [5] 4, 471. — (2) Compt. rend. 85, 651. — (3) JB. f. 1865, 47. — (4) Compt. rend. 85, 914, 1026. — (5) JB. f. 1875, 64; f. 1876, 81. — (6) Compt. rend. 85, 919.

J. Thomsen (1) hat sämmtliche von Ihm bestimmten *Lösungswärmen* der *Chlor-*, *Brom-* und *Jodverbindungen* zusammengestellt :

Radical	Formel	Wasser-molek. d. Lösung	Lösungs-wärme bei 18°	Wasser-molek. n. d. Analyse
Kalium	KCl	200	— 4440 cal	
	KBr	200	— 5080	
	KJ	200	— 5110	
Natrium	NaCl	100	— 1180	
	NaBr	200	— 190	
	NaJ	200	+ 1220	
	NaBr, 2 H_2O	300	— 4710	
	NaJ, 2 H_2O	300	— 4010	
Lithium	LiCl	230	+ 8440	
Baryum	$BaCl_2$	400	+ 2070	
	$BaBr_2$	400	+ 4980	
	$BaCl_2$, 2 H_2O	400	— 4930	1,98
	$BaBr_2$, 2 H_2O	400	— 4130	2,00
	BaJ_2, 7 H_2O	500	— 6850	7,17
Strontium	$SrCl_2$	400	+ 11140	
	$SrBr_2$	400	+ 16110	
	$SrCl_2$, 6 H_2O	400	— 7500	6,00
	$SrBr_2$, 6 H_2O	400	— 7200	6,18
Calcium	$CaCl_2$	300	+ 17410	
	$CaBr_2$	400	+ 24510	
	CaJ_2	400	+ 27690	
	$CaCl_2$, 6 H_2O	400	— 4340	6,07
	$CaBr_2$, 6 H_2O	400	— 1090	6,07
Magnesium	$MgCl_2$	800	+ 35920	
	$MgCl_2$, 6 H_2O	400	+ 2950	6,11
Aluminium	Al_2Cl_6	2500	+153690	
Zink	$ZnCl_2$	300	+ 15630	
	$ZnBr_2$	400	+ 15030	
	ZnJ_2	400	+ 11310	
Cadmium	$CdCl_2$	400	+ 3010	
	$CdBr_2$	400	+ 440	
	CdJ_2	400	— 960	
	$CdCl_2$, 2 H_2O	400	+ 760	2,10
	$CdBr_2$, 4 H_2O	610	— 7290	4,06

(1) J. pr. Chem. [2] 16, 323 bis 341; im Ausz. Ber. 1877, 1017.

Radical	Formel	Wasser-molek. d. Lösung	Lösungs-wärme bei 18°	Wasser-molek. n. d. Analyse
Mangan	$MnCl_2$	350	+ 16010 cal	
	$MnCl_2$, 4 H_2O	400	+ 1540	3,88
Eisen	$FeCl_2$	350	+ 17900	
	$FeCl_2$, 4 H_2O	400	+ 2750	
	Fe_2Cl_6	2000	+ 63360	
Kobalt	$CoCl_2$	400	+ 18340	
	$CoCl_2$, 6 H_2O	400	— 2850	5,80
Nickel	$NiCl_2$	400	+ 19170	
	$NiCl_2$, 6 H_2O	400	— 1160	6,02
Kupfer	$CuCl_2$	600	+ 11080	
	$CuBr_2$	400	+ 8250	
	$CuCl_2$, 2 H_2O	400	+ 4210	1,99
Blei	$PbCl_2$	1800	— 6800	
	$PbBr_2$	2500	— 10040	
Thallium	Tl_2Cl_2	9000	— 20200	
Quecksilber	$HgCl_2$	300	— 3300	
	$HgCl_4K_2$, H_2O	600	— 16890	
	$HgBr_4K_2$	660	— 9750	
	HgJ_4K_2	800	— 9810	
Phosphor	PCl_3	1600	+ 65140	
	PCl_5	1900	+123440	
Arsen	$AsCl_3$	450	+ 17580	
Antimon	$SbCl_3$	750	+ 8170	
	$SbCl_5$	1100	+ 35440	
Gold	$AuCl_3$	900	+ 4450	
	$AuBr_3$	2000	— 3760	
	$AuCl_3$, 2 H_2O	600	— 1690	2,10
	$AuCl_4H$, 4 H_2O	400	— 5830	4,10
	$AuBr_4H$, 5 H_2O	1000	— 11400	5,28
Zinn	$SnCl_2$	300	+ 350	
	$SnCl_4$	300	+ 29920	
	$SnCl_2$, 2 H_2O	200	— 5370	
	$SnCl_4K_2$, H_2O	600	— 13420	
	$SnCl_6K_2$	800	— 3380	
Titan	$TiCl_4$	1600	+ 57870	
Silicium	$SiCl_4$	3000	+ 69260	
Palladium	$PdCl_4K_2$	800	— 13630	
	$PdCl_6K_2$	—	— 15000	

Radical	Formel	Wassermolek. d. Lösung	Lösungswärme bei 18°	Wassermolek. n. d. Analyse
Platin	$PtCl_4K_2$	600	— 12280 cal	
	$PtCl_4Am_2$	660	— 8480	
	$PtBr_4K_2$	800	— 10630	
	$PtCl_6K_2$	—	— 13760	
	$PtBr_6K_2$	2000	— 12260	
	$PtCl_6Na_2$, 6 H_2O	900	— 10630	5,98
	$PtBr_6Na_2$, 6 H_2O	800	— 8550	6,05
	$PtCl_6Na_2$	800	+ 8540	
	$PtBr_6Na_2$	600	+ 9990	
Wasserstoff	HCl	300	+ 17310	
	HBr	400	+ 19940	
	HJ	500	+ 19210	
Ammon	NH_4Cl	200	— 3880	
	NH_4Br	200	— 4380	
	NH_4J	200	— 3550	
Hydroxylamin	NOH_4Cl	200	— 3650	
Platodiamin	$PtN_4H_{12}Cl_2$, H_2O	400	— 8760	
Triäthylsulfin	$SC_6H_{15}J$	267	— 5750	

Alle hier aufgeführten Körper, ausgenommen $SiCl_4$, $SbCl_3$ und $SbCl_5$, lösen sich vollständig in Wasser. Bei der Reaction des Wassers auf Siliciumchlorid findet eine theilweise Ausscheidung von Kieselsäure statt; da aber die Lösungswärme der Kieselsäure Null oder jedenfalls sehr gering ist (1), so ist dieser Umstand ohne Einflufs auf das Resultat. Bei den Antimonverbindungen ist die Zersetzung partiell, indem sich ein Oxychlorid niederschlägt; die Wärmeentwicklung ist demnach nur als ein directes Resultat der factischen Reaction zu betrachten.

Die allgemeinen Resultate können in folgenden Sätzen zusammengefafst werden: 1) Diejenigen wasserfreien Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, die sich in Wasser mit Wärmeentwicklung lösen, bilden krystallisirte Verbindungen mit Wasser (oder werden völlig zersetzt). 2) Diejenigen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, welche keine krystallisirten Verbindungen mit Wasser bilden (auch nicht von demselben völlig zersetzt werden),

(1) Ann. Phys. 139, 197.

lösen sich mit Wärmeabsorption in Wasser. 3) Die Lösungswärme der wasserhaltigen Haloïdverbindungen ist negativ, wenn sie mit Wasser völlig gesättigt sind. 4) Die Wärmeentwicklung der Hydratbildung ist positiv. 5) Die Gröfse der Lösungswärme ist vom Atomgewicht der Bestandtheile des Körpers abhängig und zwar in folgender Art : 6) für analoge Verbindungen mit gleichem elektronegativem Bestandtheil ist die Lösungswärme desto gröfser (positiv höher oder negativ niedriger), je kleiner das Atomgewicht des Metalls ist, und 7) für analoge Verbindungen mit gleichem elektropositivem Bestandtheil ist die Lösungswärme theils gröfser, je höher das Atomgewicht des elektronegativen Bestandtheils (gültig für Mg, Ca, Sr, Ba, Na), theils kleiner, je höher dasselbe ist (gültig für Zn, Cu, Cd, Au, Pb, Hg, Ag, Tl). Anscheinend gruppiren sich die Metalle in dieser Beziehung als leichte und schwere Metalle. Die vorstehenden Sätze geben einen leichten Ueberblick über die anscheinend sehr regellosen Werthe, welche die Lösungswärme der Haloïdverbindungen darbieten.

J. Thomsen (1) zeigt in einer besonderen Abhandlung über die Aenderung der *Affinität* und der *Wärmeentwicklung* mit dem *Atomgewichte* an den vier Metallen Mg, Ca, Sr, Ba folgende Regelmäfsigkeiten : 1) Mit dem wachsenden Atomgewicht des Metalls vermehrt sich : a) die Beständigkeit der Oxydhydrate und die Wärmeentbindung bei der Aufnahme des Hydratwassers ; b) die Löslichkeit der Hydrate in Wasser und die Lösungswärme derselben ; c) die Bildungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, der Nitrate und der Sulfate. 2) Mit dem wachsenden Atomgewicht des Metalls vermindert sich dagegen : a) die Affinität der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, der Nitrate und Sulfate zum Wasser, wie auch die Menge des Krystallwassers und die Wärmeentbindung bei der Aufnahme desselben ; b) die Löslichkeit und die Lösungswärme derselben Verbindungen und ihre Zerfliefsbarkeit in feuchter Luft. 3) Vom

(1) Chem. Centr. 1877, 680 bis 686.

Atomgewichte des Metalls ist dagegen unabhängig : a) die Neutralisationswärme der in Wasser gelösten Hydrate; b) die Gesammtbildungswärme der Hydrate (R, O, H_2O). Für die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen desselben Metalls beobachtet man, dafs mit dem wachsenden Atomgewichte des elektronegativen Radicals sich vermehrt die Affinität zum Wasser und die Wärmeentwicklung bei der Aufnahme des Krystallwassers, ferner die Löslichkeit und die Lösungswärme der krystallisirten wasserhaltigen Verbindung, sowie auch ihre Zerfliefslichkeit in feuchter Luft; dagegen sich vermindert die Bildungswärme der Haloïdverbindungen.

Berthelot (1) gründet die *Bestimmung der Schmelzwärme* auf die Herstellung gleicher Endzustände. Das Erstarren flüssiger Körper und insbesondere der Kohlenwasserstoffverbindungen ist selten so unzweideutig wie beim Wasser. Eine grofse Zahl von Substanzen wird nur allmählich fest, indem in einem gewissen Temperaturintervall zunächst ein halbweicher oder teigiger Zustand eintritt. So z. B. wird das *Chloralhydrat* fest und krystallisirt bei 46°. Aber die während des Erstarrens von 1 g entbundene Wärme stieg nur bis zu 17,6 cal, während die durch das Schmelzen bei 46° absorbirte Wärme auf 33,2 cal stieg. Man gelangt aber zu identischen Endzuständen, welche sich zur Bestimmung der verschiedenen Zustände dieses Körpers eignen, durch Auflösen bei einer gegebenen Temperatur in einer constanten Wassermenge. Die Identität der Lösungen wurde bewiesen durch deren Zersetzung vermittelst verdünnter Kalilauge, welche das Chloral in Chloroform und Formiat umwandelt. Dabei wurden folgende Wärmeentwicklungen beobachtet für 1 g Chloralhydrat in 100 Thl. Wasser :

	1 g	1 Molekül
Wasserfreies Chloral	79,9	13220
Reines Chloralhydrat	79,2	13110
„ , vier Jahre aufbewahrt	79,1	13120
„ , frisch geschmolzen	79,1	13120
„ , verdampft und in Wasser verdichtet	79,5	13160.

(1) Compt. rend. **85**, 8, 648; Ann. chim. phys. [5] **12**, 536, 564; Chem. Centr. 1877, 616, 769.

Hiernach bestimmt man sowohl die spec. Wärme wie die Schmelzwärme des *Chloralhydrats*, indem man bekannte Gewichte von bestimmter, theils unterhalb theils oberhalb des Schmelzpunkts liegender Temperatur rasch in dem Calorimeterwasser löst und die Wärmewirkungen beobachtet. Auf diese Weise ergab sich die *spec. Wärme* des flüssigen zu 0,470 zwischen 51° und 88°, die *Schmelzwärme* zu 33,2 cal für 1 g. — *Chloral*anhydrid und sein Hydrat hat Berthelot noch weiter thermisch untersucht. Die *Lösungswärme* wurde gefunden für wasserfreies C_2HCl_3O (1 Thl.+80 Thle Wasser von 16°) zu 11880 cal für 147,5 g; für C_2HCl_3O, H_2O (165,5 g) in grofsen gut ausgebildeten Krystallen (1 Thl. Hydrat + 80 Thle Wasser) bei 15,1° zu — 200, bei 15,9° zu — 250, bei 17,5° zu — 400, bei 22° zu — 840 cal, also bei t° zu — 90 (t — 13). Bei 13° würde die Wärmeentwicklung = 0 und unter 13° positiv werden. Diese Veränderungen zeigen, dafs die specifische Wärme der Lösung höher ist als die Summe derjenigen ihrer Componenten. Wenn aber das Hydrat nur einen geringen Ueberschufs, sei es von Chloralanhydrid oder von Wasser enthält, so entbindet es bei der Auflösung immer Wärme. — *Unlösliches Chloral* : C_2HCl_3O unlösl. + KOH verdünnt = $CHCl_3$ gelöst + $CHKO_2$ gelöst ...+ 16160, anstatt 11880 + 13150 = 25030 bei reinem Chloral. Bei Umwandlung von Chloralanhydrid in unlösliches Chloral werden daher 8870 cal entwickelt. — Die *spec. Wärme* des *Chloralanhydrids* wurde zwischen 17° und 81° gefunden zu 0,259; die *Verdampfungswärme* für C_2HCl_3O (147,5 g) zu 7980 cal. Die Verdampfungswärme des *Chloralhydrats* wurde bestimmt zu 21900 cal. — Berthelot stellt schliefslich noch Betrachtungen an, welche darthun sollen, dafs sowohl das flüssige Chloralhydrat bei 96,5° als auch das gasförmige Chloralhydrat wirklich eine bestimmte chemische Verbindung und nicht ein blofses Gemisch von Chloralanhydrid und Wasser darstellen.

Berthelot (1) hat die folgenden *Bildungswärmen der beiden isomeren Propylaldehyde* bestimmt :

(1) Ann. chim. phys. [5] 10, 369 bis 376.

1. Orthopropylaldehyd :

C_3 Diamant + H_6 + O = C_3H_6O flüssig 69600
C_3H_8O Orthopropylalkohol + O = C_3H_6O + H_2O 56600
C_3H_6 Gas + O = C_3H_6O flüssig . . . 73000; Gas . . . . . ungefähr 66000;

2. Aceton :

C_3 + H_6 + O = C_3H_6O . . . . 65000.

Berthelot(1) hat die hauptsächlichsten *Daten der Thermochemie* in Tabellen zusammengestellt. Unter „Autoren" bedeutet: Al = Alluard, A = Andrews, B = Berthelot, D = Dulong, Ds = Desains, Dt = Ditte, Dv = Deville, F = Favre, G = Grassi, Gh = Graham, H = Hautefeuille, Hs = Hess, L = Louguinine, P = Person, R = Regnault, T = Thomson, Tr = Troost, S = Silbermann, W = Woods. Die nicht durch Versuche gefundenen, sondern nach Analogien durch Rechnung ermittelten Zahlenwerthe sind mit einem * bezeichnet. Die Zahlenangaben bezeichnen Tausende von Wärmeeinheiten (2).

Tabelle I.

Bildung der wichtigsten chemischen Verbindungen, die Bestandtheile und die Verbindungen bezogen auf den Zustand, in welchem sie sich bei 15° befinden.

Name	Bestandtheile	Molekül	Entwickelte Wärme				Autoren
			gasförmig	flüssig	fest	in Lösung	
Chlorwasserstoff	H + Cl	36,5	+22,0	—	—	+ 39,3	T.
Bromwasserstoff	H + Br [1])	81	+ 8,4	—	—	+ 28,4	T.
Jodwasserstoff	H + J	128	— 6,2	—	—	+ 13,2	T.
Wasser	H_2 + O	18	+47,2	+69,0	+70,4	—	D., Hs. F. u. S. G., A., T.
Wasserstoffsuperoxyd	H_2 + O_2	34	—	—	—	+ 46,6	F. u. S. T., B.
Schwefelwasserstoff	H_2 + S	34	+ 4,6	—	—	+ 9,2	H., T.
Selenwasserstoff	H_2 + Se	81	— 5,4	—	—	—	H.
Ammoniak	H_3 + N	17	+26,7	—	—	+ 35,2	T.
Oxyammoniak	N + H_3 + O	33	—	—	—	+ 47,4	B.

(1) Annuaire pour l'an 1877 publié par le Bureau des Longitudes, p. 395—442; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 1877, 1, 666 bis 676. — (2) Siehe JB. f. 1871 37, (2).

Name	Bestandtheile	Molekül	Entwickelte Wärme				Autoren
			gasförmig	flüssig	fest	in Lösung	
Acetylen (C=Diam.)	$C_2 + H_2$	26	—64,0	—	—	—	B.
Aethylen id.	$C_2 + H_4$	28	— 8,0	—	—	—	D., F. u. S., A., T.
Methyl	$2(C + H_3)$	30	+28,0*	—	—	—	
Sumpfgas	$C + H_4$	16	+22,0	—	—	—	D., F. u. S., A.
Stickoxydul	$N_2 + O$	44	—18,0	— 18,6	—	—	F. u. S., T.
Stickoxyd	$N + O$	30	—43,3	—	—	—	
Salpetrigs.-Anhydr.	$N_2 + O_3$	76	—65,6	—	—	— 17,8	
Untersalpetersäure	$N + O_2$	46	—24,3	— 20,0	—	—	
Salpeters.-Anhydr.	$N_2 + O_5$	108	—44,6	— 39,8	— 31,6	— 14,8	S.
Salpetersäure	$N + 2\frac{1}{2}O + \frac{1}{2}H_2O$	63	—	—	— 14,6	— 7,4	
	$N + O_3 + H$		—	—	+ 19,9	+ 27,1	
Hydroschweflige S.	$S + O + H_2O$	66	—	—	—	+ 17,4	
Unterschweflige S.	$S_2 + O_2 + H_2O$	114	—	—	—	+586	T.
Schweflige Säure	$S + O_2$	64	+77,6	—	—	+ 85,2	D., Hs., F. u. S., A.
Schwefels.-Anhydr.	$S + O_3$	80	—	—	+111,6	+149,4	
Schwefels.-Hydrat	$SO_2 + O + H_2O$	98	—	+ 54,4	—	+ 71,4	D., Hs., F. u. S., A., T., B.
	$S + O_3 + H_2O$	98	—	+132,0	+133,0	+149,0	
	$S + O_4 + H_2$	98	—	+201,0	+202,0	+218,0	
Schwefels. Dihydrat	$SO_4H_2 + H_2O$	116	—	+ 6,2	+ 9,0 [1])	—	B.
Phosphorsäure	$P_2 + O_5$	142	—	—	+363,8	+405,4	
Arsenige Säure	$As_2 + O_3$	198	—	—	+154,6	+147,0	T.
Arsensäure	$As_2 + O_5$	230	—	—	+219,4	+225,4	
Borsäure (Bor-amorph)	$B_2 + O_3$	70	—	—	+317,2	+325,6	Tr. u. H.
Unterchlorige Säure	$Cl_2 + O$	87	—15,2	—	—	— 5,8	T. u. B.
Chlorige "	$Cl_2 + O_3$	119	—	—	—	—	
Unterchlorsäure	$Cl_2 + O_4$	135	—	—	—	—	
Chlorsäurehydrat	$Cl + \frac{1}{2}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$	84,5	—	—	—	— 12,4	B.
Kohlensäure							
C = Diamant	$C + O_2$	44	+94,0	—	+100,0	+ 99,6	F. u. S.
C = amorph			+97,0	—	+103,0	+102,6	
Kohlenoxyd							
C = Diamant	$C + O$	28	+25,0	—	—	—	F. u. S., G., A., T., B.
C = amorph			+28,0	—	—	—	
Schwefelkohlenst.							
C = Diamant	$C + S_2$	76	—15,6	— 9,2	—	—	F. u. S.
C = amorph			—12,6	— 6,2	—	—	
Kieselsäure							
Si = amorph	$Si + O_2$	60	—	—	+219,2	—	Tr. u. H.
Si = krystallisirt					+227,3	—	
Zinnoxydul	$Sn + O$	134	—	—	+ 70,2	—	D., A., W.
Zinnoxyd	$Sn + O_2$	150	—	—	+141,2	—	D., A.
Chlorstickstoff	$N + Cl_3$	120,5	—	— 38,1	—	—	D. u. H.
3f.-Chlorphosphor	$P + Cl_3$	137,5	+68,9	+ 75,8	—	—	
3f.-Bromphosphor	$P + Br_3$	271	—	+ 42,6	—	—	B. u. L.
5f.-Chlorphosphor	$P + Cl_5$	208,5	—	—	+107,8	—	
	$PCl_3 + Cl_2$				+ 32,0	—	

Name	Bestandtheile	Molekül	Entwickelte Wärme gasförmig	flüssig	fest	in Lösung	Autoren
Phosphoroxychlor.	$P + Cl_3 + O$	153,5	—	$+142,4$	—	—	B. u. L
	$PCl_3 + O$			$+66,6$	—	—	
Arsenchlorid	$As + Cl_3$	181,5	$+66,2$	$+74,6$	—	—	A.
Antimonchlorür	$Sb + Cl_3$	228,5	—	—	$+86,8$	—	
Borchlorid	$B + Cl_3$	117,5	$+104,0$	—	—	—	T. u. H
Siliciumchlorid	$Si + Cl_4$	170	—				
Si = amorph				$+157,6$	—	—	
Si = krystallisirt				$+165,7$	—	—	
Cyan C = Diamant	$C + N$	26	$+41,0$	—	—	—	D.
Blausäure id.	$C + N + H$	27	$+14,1$	$-8,4$	—	$+8,0$	B.
Cyankalium	$C + N + K$	65,1	—	—	$+45,7$	$+42,9$	
Cyanammonium	$C + N_2 + H_4$	44	—	—	$+32,7$	$+28,8$	
Cyanquecksilber	$2C + 2N + Hg$	252	—	—	$-20,4$	$-28,4$	
Cyansilber	$C + N + Ag$	134	—	—	$-18,6$	—	
Chlorcyan	$C + N + Cl$	61,5	$-21,5$	$-18,2$	—	—	
Jodcyan	$C + N + J$	158	—	—	$-23,1$	$-25,9$	
Cyans. Kali	$C + N + K + O$	81,1	—	—	$+116,5$	$+111,8$	
Ozon	$O + O_2$		$-29,6$	—	—	—	

[1]) Die entwickelten Wärmemengen, wenn beide Substanzen gasförmig angenomme werden, sind bei $HBr + 12,4$, bei $HJ - 0,6$, bei $H_2O + 59,0$, bei $H_2S + 7,2$, bei SC $+ 80,2$, bei Kohlensäure $+ 69,0$.

Tabelle II. Bildung von festen Salzen aus den wasserfreien Säuren und Basen, beide in festem Zustande.

Salpetersaure Salze			Schwefelsaure Salze	
N_2O_5	$+ BaO$	$+ 81,4$	$SO_3 + H_2O$	$+ 19,8$
N_2O_5	$+ SnO$	$+ 76,2$	$SO_3 + BaO$	$+102,0$
N_2O_5	$+ CaO$	$+ 59,2$	$SO_3 + SrO$	$+ 95,6$
N_2O_5	$+ PbO$	$+ 40,2$	$SO_3 + CaO$	$+ 84,0$*
N_2N_5	$+ Ag_2O$	$+ 38,4$	$SO_3 + PbO$	$+ 60,8$
CO_2 (fest)	$+ BaO$	$+ 50,0$*	$SO_3 + ZnO$	$+ 45,0$
			$SO_3 + CuO$	$+ 42,6$
			$SO_3 + Ag_2O$	$+ 56,0$

Tabelle III. Bildung von festen Salzen aus gasförmigen wasserfreien Säuren und festen Basen.

$N_2O_5 + BaO$	$+111,2$	$(C_2H_3O)_2 + BaO$	$+ 70,0$*
$N_2O_5 + BaO$	$+ 67,6$	$CO_2 + BaO$	$+ 56,0$

Tabelle IV. Bildung fester Salze aus den festen Hydraten der Säuren und Basen. Säure + Base = Salz + Wasser (fest).

Metalle	Ameisensaures Salz $HCOOM$	Essigsaures Salz CH_3COOM	Benzoësaures Salz C_6H_5COOM	Pikrinsaures Salz $C_6H_2(NO_2)_3OM$	Schwefelsaures Salz $\frac{1}{2}SO_4M_2$	Oxalsaures Salz $\frac{1}{2}\left\{\begin{matrix}COOM\\COOM\end{matrix}\right\}$	Weinsaures Salz $\frac{1}{2}\left\{\begin{matrix}CH(OH)COOM\\CH(OH)COOM\end{matrix}\right\}$
K	+ 25,5	+ 21,9	+ 22,5	+ 30,5	+ 81,4	+ 29,4	+ 27,1
Na	+ 23,2	+ 18,3	+ 17,4	+ 24,3	+ 69,4	+ 26,5	+ 22,9
Ba	+ 37,0	+ 30,4	—	—	+ 66,0	+ 20,8 [1]	—
Sr	+ 33,4	+ 29,4	—	—	+ 59,0	+ 21,3 [1]	—
Ca	+ 27,0	+ 21,2	+ 16,4	—	+ 49,4	+ 18,9 [1]	+ 16,7 [1]
Mn	+ 15,2	+ 9,0	—	—	+ 31,2	+ 13,2 [1]	—
Zn	+ 12,4	+ 6,6	—	—	+ 23,8	+ 11,5 [1]	—
Cu	+ 10,8	+ 8,6	—	—	+ 21,0	—	—
Pb	+ 18,2	+ 10,2	—	—	+ 39,8	+ 13,1	—
Ag	+ 9,1	+ 7,6	—	—	+ 35,8	+ 12,5	—

[1]) Diese Zahl bezieht sich auf das wasserhaltige gefällte Salz.

Bildung fester Ammoniaksalze.

Tabelle V. Aus den festen Säurehydraten und den gasförmigen Basen.

Ameisensäure . . .	$HCOOH$	+ NH_3	+ 21,0
Essigsäure	CH_3COOH	+ NH_3	+ 18,5
Benzoësäure . . .	C_6H_5COOH	+ NH_3	+ 17,0
Pikrinsäure	$C_6H_2(NO_2)_3OH$	+ NH_3	+ 22,9
Schwefelsäure . . .	$\frac{1}{2}SO_4H_2$	+ NH_3	+ 33,8
Oxalsäure	$\frac{1}{2}\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right\}$	+ NH_3	+ 24,4

Tabelle VI. Aus den gasförmigen Säuren und aus den gasförmigen Basen.

Salzsäure	HCl	+ NH_3	+ 42,5
Bromwasserstoffsäure	HBr	+ NH_3	+ 45,6
Jodwasserstoffsäure	HJ	+ NH_3	+ 44,2
Cyanwasserstoffsäure	$H(CN)$	+ NH_3	+ 20,5
Schwefelwasserstoffsäure	H_2S	+ NH_3	+ 23,0
Essigsäure	C_2H_3COOH	+ NH_3	+ 27,0
Ameisensäure	$HCOOH$	+ NH_3	+ 29,0
Salpetersäure	NO_3H	+ NH_3	+ 30,0*

Tabelle VII. Aus den Säureanhydriden, Wasser und den Basen, alle drei gasförmig.

Salpeters. Salz	$\frac{1}{2} N_2O_5 + \frac{1}{2} H_2O$	$+ NH_3$	+ 47,1
Salpetrigs. Salz	$\frac{1}{2} N_2O_3 + \frac{1}{2} H_2O$	$+ NH_3$	+ 33,7
Essigs. Salz	$\frac{1}{2} (C_2H_3O)_2O + \frac{1}{2} H_2O$	$+ NH_3$	+ 41,0*
Saures kohlens. Salz	$CO_2 + H_2O$	$+ NH_3$	+ 30,4
Ameisens. Salz	$CO + H_2O$	$+ NH_3$	+ 31,6

Tabelle VIII. Aus den gasförmigen Elementen.

Chlorammonium	Cl	$+ H_4 + N$	+ 91,2
Jodammonium	J (gasförmig)	$+ H_4 + N$	+ 70,5
Ammoniumsulfhydrat	S (gasförmig)	$+ H_5 + N$	+ 56,9
Salpetrigs. Ammoniak	O_2	$+ H_4 + N_2$	+ 57,6
Salpeters. Ammoniak	O_3	$+ H_4 + N_2$	+ 80,7
Salzs. Oxyammonium	$Cl + H_4$	$+ N + O$	+ 75,5

Tabelle IX. Bildung der Metalloxyde nach Thomsen.

Bestandtheile	Molekül	Entwickelte Wärme		Bestandtheile	Molekül	Entwickelte Wärme	
		fest	in Lösung			fest	in Lösung
$K, \frac{1}{2}O, \frac{1}{2}H_2O$	56,1	+ 69,8	+ 82,3	Fe, O	72	68,2	—
K, H, O,		+104,3	+116,8	Fe_2, O_3	160	191,2	—
$Na, \frac{1}{2}O, \frac{1}{2}H_2O$	40	+ 67,8	+ 77,6	Zn, O	81	+ 85,4	—
Na, H, O		+102,3	+112,1	Zn, O, H_2O	99	+ 82,6	—
$Li, \frac{1}{2}O, \frac{1}{2}H_2O$	24	—	+ 83,3	Cd, O	128	+ 65,6	—
Li, H, O			+117,8	Pb, O	223	+ 50,2	—
N, H_3, H_2O	35	—	+ 35,2	Tl_2, O	424	42,2	+ 39,2
N, H_5, O			+104,2	Tl_2, O, H_2O	442	45,4	+ 39,2
Mg, O, H_2O	58	+149,0	—	Cu_2, O	142,8	+ 40,8	—
Mg, H_2, O_2		+218,0	—	Cu, O	79,4	+ 37,2	—
$Al, 1\frac{1}{2}O, 1\frac{1}{2}H_2O$	78,4	+194,4	—	Hg_2, O	416	+ 42,2	—
Mn, O	71	+ 94,8	—	Hg, O	216	+ 30,6	—
Mn, O_2	87	+116,2	—	Ag_2, O	232	+ 6,0	—
Mn_2, O_7, H_2O	240	—	178,0				

Tabelle X. Bildung der Chlorverbindungen der Metalle nach Thomsen.

Bestandtheile	Molekül	Entwickelte Wärme		Bestandtheile	Molekül	Entwickelte Wärme	
		fest	in Lösung			fest	in Lösung
K, Cl	74,6	+105,6	+101,2	K, Br	119,1	+95,0	+89,9
Na, Cl	58,5	+97,7	+96,8	K, J	166,6	+79,8	+74,7
Li, Cl	42,5	+93,8	+102,2	Pb, Br_2	367	+64,4	—
Mg, Cl_2	95	+151,0	+187,0	Pb, J_2	461	+39,6	—
Al, Cl_3	132,9	+160,9	+237,8	Cu, Br	143,4	+25,0	—
Mn, Cl_2	126	+112,0	+128,0	Cu, J	190,4	+16,3	—
Fe, Cl_2	127	+82,0	+100,0	Cu, Br_2	223.4	+40,8	—
Fe, Cl_3	161,5	+96,0	+127,7	Hg, Br	280	+32,1	—
Zn, Cl_2	136	+97,2	+112,8	Hg, J	327	+24,2	—
Cd, Cl_2	183	+93,2	+96,2	Hg, Br_2	360	+50,6	—
Pb, Cl_2	278	+82,8	+89,6	Hg, J	454	+34,4	—
Tl, Cl	239,5	+48,6	+38,5	Ag, Br	188	+22,7	—
Cu, Cl	98,9	+32,9	—	Ag, J	235	+13,8	—
Cu, Cl_2	134,4	+51,6	+62,6	KCN	65,1	+86,7	+83,9
Hg, Cl	235,5	+41,3	—	Hg, $(CN)_2$	252	+61,6	+58,6
Hg, Cl_2	271	+63,2	+59,8	Ag, Cu	184	+22,4	—
Ag, Cl	143,5	+29,4	+				

Tabelle XI. Bildung der hauptsächlichsten festen Salze der Sauerstoffsäuren aus den Elementen, bezogen auf ihren wirklichen Zustand, nach Berthelot.

Salpeters. Salz	N, O_3, K	+97,0
	N, O_3, Na	+88,6
	N_2, O_3, H_4	+80,7
	2 N, 2 O_3, Pb	+61,4
	N, O_3, Ag	+6,5
Schwefels. Salz	S, O_4, K_2	+350,8
	S, O_4, Na_2	+335,0
	S, O_4, Mg	+309,0
	S, O_4, Mn	+256,2
	S, O_4, Pb	+222,6
	S, O_4, Zn	+242,0
	S, O_4, Cu	+191,4
	S, O_4, Ag_2	+186,4
Unterschwefligs. Kali . . .	S_2, O_3, K_2	+274,8
Kohlens. Salz	C, O_3, K_2	+277,8
Kohlenstoff = Diamant .	C, O_3, Na_2	+269,6
Ameisens. Salz	C, H, K, O_2	+155,1
(id.)	C, H, Na, O_2	+150,6
Essigs. Salz	C_2, H_3, K, O_2	+174,2
(id.)	C_2, H_3, Na, O_2	+168,6
Oxals. Salz	C_2, K_2, O_4	+323,6
(id.)	C_2, Na_2, O_4	+313,8

Tabelle XII. Bildungswärme organischer Körper aus den Elementen, Kohlenstoff krystallisirt, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff gasförmig, berechnet von Berthelot aus der Verbrennungswärme und anderen Daten.

Name	Bestandtheile	Entwickelte Wärme
Cyan gasförmig	$(CN)_2$ C_2, N_2	— 82,0
Cyanwasserstoffsäure gasförmig . .	C, N, H	— 14,1
„ flüssig		— 8,4
Chlorcyan gasförmig	C, N, Cl	— 21,5
„ flüssig		— 13,2
Jodcyan fest	C, N, J	— 23,1
Ameisens. Kali	C, H, K, O_2	+155,1
Essigs. Kali	C_2, H_3, K, O_2	+174,2
Oxals. Kali	C_2, K_2, O_4	+323,6
Bildung eines höheren Homologen	$(A), C, H_2$	+ 6,0
Verwandl. d. amorph. Kohle in Diamant	C_2	+ 6,0
Kohlenoxyd (C = Diamant) . .	C, O	+ 25,0
Kohlensäure (id.) . . .	C, O_2	+ 94,0
Acetylen (id.) . . .	2 (C, H)	— 64,0
Aethylen (id.) . . .	$2 (C, H_2)$	— 8,0
Methyl (id.) . . .	$2 (C, H_3)$	+ 14,0*
Sumpfgas (id.) . . .	C, H_4	+ 22,0
Amylen gasförmig	C_5, H_{10}	+ 5,4
„ flüssig		+ 10,6
Diamylen	$2 (C_5, H_{10})$	+ 11,8
Aethalen (Ceten oder Aethalol) .	C_{16}, H_{32}	+118,0
Citronenöl	C_{10}, H_{16}	+ 2,0
Terpentinöl	C_{10}, H_{16}	+ 17,0
Tereben	C_{10}, H_{16}	+ 42,0
Benzol	C_6, H_6	0*
Methylalkohol	C, H_4, O	+ 62,0
Aethylalkohol	C_2, H_6, O	+ 74,0
Isopropyl- und Propylalkohol . .	C_3, H_8, O	+ 82,0*
Amylalkohol	C_5, H_{12}, O	+ 96,0
Cetylalkohol fest	C_{16}, H_{34}, O	+112,0
Phenol	C_6, H_6, O	+ 34,0
Glycose (Traubenzucker)	C_6, H_{12}, O_6	+265,0*
Aether	C_4, H_{10}, O	+ 53,0
Amyläthyläther	C_7, H_{16}, O	+ 49,0*
Aldehyd gasförmig	C_2, H_4, O	+ 46,0
„ flüssig		+ 40,0
Aceton	C_3, H_6, O	+ 65,0
Orthopropylaldehyd	C_3, H_6, O	+ 69,0
Ameisensäure gasförmig		+ 87,4
„ flüssig	C, H_2, O_2	+ 93,0
„ fest		+ 95,5
Essigsäure gasförmig		+109,9
„ flüssig	C_2, H_4, O_2	+116,0
„ fest		+118,4
Essigsäureanhydrid flüssig . . .	C_4, H_6, O_3	+150,0
Buttersäure flüssig	C_4, H_8, O_2	+155,0

Name	Bestandtheile	Entwickelte Wärme
Valeriansäure	C_5, H_{10}, O_2	+158,0
Margarinsäure flüssig	C_{16}, H_{32}, O_2	+223,0
Oxalsäure fest	C_2, H_2, O_4	+197,0
Olein	C_{57}, H_{104}, O_6	+228,0*
Chloräthyl gasförmig	C_2, H_5, Cl	+ 28,0*
„ flüssig		+ 34,4*
Jodäthyl gasförmig (J = gasförmig)	C_2, H_5, J	+ 7,0*
„ flüssig (J = fest)		+ 12,7*
Chloramyl flüssig	C_5, H_{11}, Cl	+ 50,0
Bromamyl	C_5, H_{11}, Br	+ 34,0
Jodamyl	C_5, H_{11}, J	+ 19,5
Salpetersäureäther	C_2, H_5, N, O_3	+ 30,7
Acetylchlorür flüssig	C_2, H_3, Cl, O	+ 63,5
Acetylbromür	C_2, H_3, Br, O	+ 53,6
Acetyljodür	C_2, H_3, J, O	+ 39,0
Oxamid	C_2, H_4, N_2, O_2	+169,0

Tabelle XIII. Bildung der hauptsächlichsten Salze mittelst verdünnter Säuren (1 Aequivalent Säure gelöst in 2 oder 4 Liter Wasser bei 15°), nach Berthelot und Thomsen.

Name	Salzsäure HCl 1 Aeq. = 2 l	Salpetersäure NO_3H 1 Aeq. = 2 l	Essigsäure $C_2H_4O_2$ 1 Aeq. = 2 l	Ameisensäure CH_2O_2 1 Aeq. = 2 l	Oxalsäure $^1/_2$ $C_2H_2O_4$ 1 Aeq. = 4 l	Schwefelsäure SO_4H_2 1 Aeq. = 4 l	Schwefelwasserstoff H_2S 1 Aeq. = 16 l	Blausäure CNH 1 Aeq. = 2 l	Kohlensäure CO_2 1 Aeq. = 30 l
Natron [1])	13,7	13,7	13,3	13,4	14,3	31,7	7,7	2,9	20,4
Kali	13,7	13,8	13,3	13,4	14,3	31,4	7,7	3,0	20,2
Ammoniak	12,4	12,5	12,0	11,9	12,7	29,0	6,2	1,3	10,6
Kalk [2])	28,0	27,8	26,8	27,0	37,0 [3])	31,2	7,8	—	19,6 [3])
Baryt [4])	27,7	27,8	26,8	27,0	33,4	36,8	—	—	22,2
Strontian [5])	28,0	27,8	26,6	27,0	35,2	30,8	—	—	21,0 [6])
Magnesia [2])	27,6 [7])	27,6 [7])	—	—	—	31,2	—	—	18,0
Manganoxyd [2])	23,6	23,4	22,6 [7])	21,4	28,6	27,0	10,2 [3])	—	13,6 [6])
Eisenoxyd	21,4	—	19,8	—	—	25,0	14,6	—	10,0
Zinkoxyd	19,6	19,6	17,8	13,2	25,0	23,4	19,2	—	10,0
Bleioxyd	15,4 [5])	15,4	13,0	13,2	25,6	21,4 [3])	26,6	—	13,4
	21,4 [6])	—	—	—	—	—	—	—	—
Kupferoxyd	15,0 [7])	15,0	12,4	—	—	18,4	31,6	—	4,8
Quecksilberoxyd	18,9	—	—	—	—	—	48,7	31,0	—
Silberoxyd	—	5,2	4,7	—	12,9	14,4	55,8	20,9 [3])	13,8
	20,6 [3])	—	—	—	—	—	—	—	—
Thonerde [9])	18,6	—	—	—	—	21,0	—	—	—
Eisenoxyd [9])	11,8	11,8	9,0	—	—	11,4	—	—	—

[1]) 1 Aeq = 2 l. — [2]) 1 Aeq. = 25 l. — [3]) Gefällt. — [4]) 1 Aeq. = 6 l. — [5]) 1 Aeq. = 10 l. — [6]) Krystallisirt. — [7]) 1 Aeq. = 4 l. — [8]) Sehr verdünnt. — [9]) Hydrat.

Tabelle XIV. Bildung der Alkalisalze der mehrbasischen Säuren, nach Berthelot und Thomsen. (1 Aeq. der Base gelöst in 2 l Wasser und je 1 Volum Säure mit 1 Volum Wasser verdünnt bei 15°.)

Namen der Säuren		NaOH	KOH	NH$_3$	$\frac{1}{2}$ Ba(OH)$_2$
Schwefelsäure SO_4H_2	1 NaOH	14,7	14,6	13,6	—
	2 NaOH	31,7	31,4	29,0	—
Oxalsäure $C_2O_4H_2$	1 NaOH	13,8	13,8	—	—
	2 NaOH	28,6	28,6	25,4	—
Weinsäure $C_4O_6H_6$	1 NaOH	12,9	—	—	—
	2 NaOH	25,9	—	—	—
Kohlensäure (wässerig) CO_2	1 NaOH	11,0	11,1	9,7	—
	2 NaOH	20,2	20,4	12,4 bis 10,6 [1])	—
Borsäure (Anhydrid) B_2O_3	1 NaOH	11,6	—	8,9	—
	2 NaOH	19,8 [1])	—	11,6	—
Citronensäure $C_6H_7O_8$	1. NaOH	12,6 } =12,9×3	—	11,2 } =11,3×3	13,4 } =14,2×3
	2. NaOH	12,8	—	11,2	14,3
	3. NaOH	13,2	—	11,5	15,0
	4. NaOH	8 bis 0 [1])	—	0,2	0,7
Phosphorsäure PO_4H_3	1. NaOH	14,7	—	13,5	—
	2. NaOH	11,6	—	12,8 oder 9,3 [2])	—
	3. NaOH	7,3	—	6,8 oder 0,2 [2])	—
	4. NaOH	1,6 [1])	—	—	—
Ueberjodsäure $JO_4H, 2H_2O$		—	1. KOH 5,5 } =13,3×2	—	—
		—	2. KOH 12,4	—	—
		—	3. KOH 3,1	—	—
		—	4.-5. KOH 3,1	—	—

[1]) Veränderlich, je nach der Concentration und des Ueberschusses an Kali. — [2]) 12,8 zuerst, später 9,3 in Folge der freiwilligen Zersetzung des gelösten Salzes, ebenso 6,8 oder 0,2 für das 3. NH$_3$.

Tabelle XV. Bildung der Aether und der Alkohole in ihrem wirklichen Zustande aus Kohlenwasserstoffen, nach Berthelot.

Namen	Bestandtheile	Formel der Verbindungen		Entwickelte Wärme: Kohlenwasserst. flüssig	Entwickelte Wärme: Kohlenwasserst. gasförmig
Aethylalkohol	C_2H_4, H_2O gasförmig	$C_2H_5(HO)$	gasförm.	—	+16,9
			flüssig	—	+26,5
	C_2H_4, H_2O flüssig	$C_2H_5(HO)$	flüssig	—	+16,9
			verdünnt	—	+19,4

Namen	Bestandtheile	Formel der Verbindungen	Entwickelte Wärme	
			Kohlenwasserst. flüssig	Kohlenwasserst. gasförmig
Isopropylalkol	C_3H_6, H_2O gasförmig	$C_3H_7(HO)$ flüssig	—	+26,1
	C_3H_6, H_2O flüssig	$C_3H_7(HO)$ flüssig	—	+16,5
		$C_3H_7(HO)$ verdünnt	—	+20,0
Verwandlung in normalen Propylalkohol	C_3H_8O	$C_3H_7(HO)$	—	+ 0
Aethyläther	C_2H_4, C_2H_6O (gasf.)	$C_2H_5(C_2H_5O)$ gasf.	—	+19,4
	C_2H_4, C_2H_6O (flüssig)	$C_2H_5C_2H_5O$ flüssig	—	+16,1
		$C_2H_5C_2H_5O$ in Wass. gelöst	—	+22,0
Amylchlorür	C_5H_{10}, HCl	$C_5H_{10}HCl$	+ 17,6	+22,9
Amylbromür	C_5H_{10}, HBr	$C_5H_{10}HBr$	+ 15,2	+20,5
Amyljodür	C_5H_{10}, HJ	$C_5H_{10}HJ$	+ 14,8	+20,0
Aethylenbromür	C_2H_4, Br_2 (flüssig)	$C_2H_4Br_2$	—	+29,3
	C_2H_4, Br_2 (gasförmig)	$C_2H_4Br_2$	—	+36,5
Essigsäureäther	C_2H_4, $C_2H_4O_2$ (flüssig)	$C_2H_5(C_2H_3O_2)$	—	+14,9
	C_2H_4, $C_2H_4O_2$ (gasf.)	$C_2H_5(C_2H_3O_2)$	—	+21,0
Aetherschwefelsäure	C_2H_4, SO_4H_2 (rein)	$C_2H_5(SO_4H)$ verd.	—	+31,6
	C_2H_4, SO_4H_2 (verd.)	$C_2H_5(SO_4H)$ "	—	+14,7
Propylschwefelsäure	C_3H_6, SO_4H_2 (rein)	$C_3H_7(SO_4H)$ "	—	+33,6
	C_3H_6, SO_4H_2 (verd.)	$C_3H_7(SO_4H)$ "	—	+16,7
Isäthionsäure	C_2H_4, SO_3, H_2O	$C_2H_4 . H_2O(SO_3)$	—	+53,3
	C_2H_4, SO_4H_2 (verd.)	$C_2H_4 . H_2O(SO_3)$	—	+16,0
	C_2H_6O, SO_3	$C_2H_4 . H_2O(SO_3)$	+ 36,4[1]	+46,2[1]
Benzolsulfosäure	C_6H_6, SO_3	$C_6H_6(SO_3)$ verdünnt	+ 34,7	+41,9
	C_6H_6, SO_4H_2 (verd.)	$C_6H_6SO_3$ "	— 2,6	+ 3,6
Toluolsulfosäure	C_7H_8, SO_3	$C_7H_8SO_3$ "	+ 35,9	—
	C_7H_8, SO_4H_2 (verd.)	$C_7H_8SO_3$ "	— 1,4	—
Benzolsulfonatron	C_6H_6, SO_3, NaOH	$C_6H_5NaSO_3$ fest + H_2O fest	+ 60,3	—
Benzolsulfobaryt	2 C_6H_6, 2 SO_3, $Ba\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$	$(C_6H_5)_2Ba(SO_3)_2$ fest + H_2O fest	+107,0	—
Aetherschwefels. Natron	C_2H_6O, SO_4H_2, NaOH	$(C_2H_5)SO_4Na$ + H_2O fest	+ 40,6[1]	—
Aetherschwefels. Baryt	2 C_2H_6O, 2 SO_4H_2 $Ba(OH)_2$	$(C_2H_5)_2Ba(SO_4)$ + H_2O	+ 66,4[1]	—

[1]) Diese Verbindung ist nicht aus dem Kohlenwasserstoff, sondern aus dem Alkohol gebildet.

Tabelle XVI. Bildung der Aether aus den Alkoholen (die Bestandtheile und Verbindungen in dem Zustande genommen, in welchem sie sich bei gewöhnlicher Temperatur befinden), nach Berthelot.

Alkohol + Säure = Aether + Wasser; Alkohol + Alkohol = Aether + Wasser.

Namen	Formel	Entwickelte Wärme	
		Reine Körper	In Wasser gelöste Körper [2])
Chloräthyl flüssig	$C_2H_4 . HCl$	+ 3,4*	—
Jodäthyl	$C_2H_4 . HJ$	+ 6,0*	—
Essigsäureäther	$C_2H_5 . C_2H_3O_2$	— 2,0	— 1,8
Oxalsäureäther	$(C_2H_5)_2C_2O_4$	— 3,8	— 3,5
Bernsteinsäure (in Lösung)	$C_2H_4 . C_2O_4H_2$	—	— 3,6
Oxalsäureäthyläther	$(CH_3)_2C_2O_4$	+ 1,6	— 2,4
Salpetersäureäther	$C_2H_5NO_3$	+ 6,2	— 2,6
Nitroglycerin (unlöslich)	$C_3H_5(NO_3)_3$	+14,1	— 8,7
Nitromannit unlöslich	$C_6H_8(NO_3)_6$	+23,4	—15,0
Aethyläther	$C_2H_5(C_2H_5O)$	— 3	+ 0,5
Methylschwefelsäure	$CH_3(SO_4H)$	+13,8[1])	— 5,1
Aethylschwefelsäure	$C_2H_5(SO_4H)$	+14,7[1])	— 4,7
Isäthionsäure	$C_2H_6O . SO_3$	+16,0[1])	— 3,4
Propylschwefelsäure	$C_3H_7SO_4H$	+15,9[1])	— 4,0
Isopropylschwefelsäure	$C_3H_7 . SO_4H$	+17,1[1])	— 3,3
Isobutylschwefelsäure	$C_4H_9SO_4H$	+17,6[1])	— 2,2
Amylschwefelsäure	$C_5H_{11}SO_4H$	+19,5[1])	— 0,2
Glycerinschwefelsäure	$C_3H_7O_2(SO_4H)$	+15,2	— 3,2

[1]) Alkohole und Säuren rein genommen, die Aethersäuren in verdünnter wässeriger Lösung. — [2]) Bezieht sich auf die Bestandtheile und die Verbindungen.

Tabelle XVII. Wässerung wasserfreier Säuren und Basen.

Bestandtheile	Verbindungen	Entwickelte Wärme	Autoren
½ N_2O_5 fest, ½ H_2O flüssig	NO_3H	+ 1,2	B.
½ N_2O_5 flüssig, ½ H_2O flüssig	NO_3H	+ 5,3	B.
SO_3 fest, H_2O flüssig	SO_4H_2 flüssig	+20,4	B.
	SO_4H_2 krystallisirt	+21,2	B.
½ J_2O_5, ½ H_2O	JO_3H krystallisirt	+ 1,3	Dt.
½ P_2O_5, 1½ H_2O	PO_4H_3 "	+16,9	T.
½ As_2O_5, 1½ H_2O	AsO_4H_3 "	+ 3,4	T.
½ $C_4H_6O_5$ flüssig, ½ H_2O flüss.	$C_2H_4O_3$ flüssig	+ 6,9	B. u. L.
	$C_2H_4O_3$ krystallisirt	+ 9,4	B. u. L.
BaO, H_2O flüssig	$Ba(OH)_2$	+17,6	B.
SrO, H_2O "	$Sr(OH)_2$	+17,2	B.
CaO, H_2O "	$Ca(OH)_2$	+15,1	B.
PbO, H_2O "	$Pb(OH)_2$	+ 2,4	T.

Tabelle XVIII. Bildung der Aldehyde und der organischen Säuren durch Oxydation, nach Berthelot.

Namen	Bestandtheile	Verbindungen	Entwickelte Wärme	Aggregatzust. der Verbind.
		aus Kohlenwasserstoffen :		
Aethylaldehyd	C_2H_4, O	C_2H_4O	{ + 48,0 + 54,0	gasförmig flüssig
Orthopropylaldehyd	C_3H_6, O	C_3H_6O	+ 72,5	„
Essigsäure	C_2H_4, O_2	$C_2H_4O_2$	{ +118,0 +124,0 +121,5	gasförmig flüssig fest
Oxalsäure	C_2H_2, O_4	$C_2H_2O_4$	+261,0	„
Essigsäure	C_2H_2, O, H_2O	$C_2H_4O_2$	{ +111,0 +113,5	flüssig fest
Ameisensäure	CH_4, O_3	$CH_2O_2 + H_2O$	{ +140,0 +137,6	flüssig fest
		aus den Aldehyden :		
Essigsäure	C_2H_4O, O	$C_2H_4O_2$	{ + 70,0 + 70,1	alle Körper gasförmig wirklicher Zustand
Propionsäure	C_3H_6O, O	$C_3H_6O_2$	+ 74,0	„
		aus den Alkoholen :		
Ameisensäure flüssig	CH_4O, O_2	CH_2O_2, H_2O	+100,0	„
Essigsäure flüssig	C_2H_6O, O_2	$C_2H_4O_2$, H_2O	+111,0	„
Valeriansäure flüssig	$C_5H_{12}O$, O_2	$C_5H_{10}O_2$, H_2O	+131,0	„
Margarinsäure fest	$C_{16}H_{34}O$, O_2	$C_{16}H_{32}O_2$, H_2O	+180,0	„
Oxalsäure fest	{ C_2H_6O, O_5	$C_2H_2O_4$, $2H_2O$	+261,0	„
	$C_2H_4O_2$, O_3	$C_2H_2O_4$, H_2O	+150,0	„

Tabelle XIX. Verschiedene organische Verbindungen, nach Berthelot.

Namen			Entwickelte Wärme
	Bildung der Amide aus den Ammoniaksalzen :		
Ameisensäureamid	CHO_2NH_4 . . aq	CH_3NO . . aq	− 1,0
Ameisensäurenitril Cyanwasserstoffsäure	} CHO_2NH_4 . . aq	CHN . . aq	− 10,4
Oxamid	$C_2H_2O_4(NH_3)_2$ kryst.	$C_2H_4N_2O_2$ fest	− 2,4
	Bildung polymerer Verbindungen :		
Diamylen	2 C_5H_{10} { flüssig gasförmig	$C_{10}H_{20}$ { flüssig gasförmig	+ 11,8 + 22,3
Benzol	3 C_2H_2	C_6H_6 gasförmig	+190,0*

Namen			Entwickelte Wärme
Bildung der Säurechlorüre organischer Säuren. (B. u. L.)			
Reine Säure + HCl gasförmig = Säurechlorür flüssig + H_2O flüssig.			
Acetylchlorür	—	C_2H_3ClO	— 5,5
Acetylbromür	—	C_2H_3BrO	— 2,9
Acetyljodür	—	C_2H_3JO	— 1,8
Butyrylchlorür	—	C_4H_7ClO	— 3,8
Butyrylbromür	—	C_4H_7BrO	— 1,9
Valerylchlorür	—	C_5H_9ClO	— 2,5
Valerylbromür	—	C_5H_9BrO	— 1,7.

W. M. Hicks (1) hat eine theoretische Untersuchung über einige Wirkungen der *Dissociation* auf die physikalischen Eigenschaften der Gase angestellt.

G. Lemoine (2) hat im Anschlufs an Seine (3) früheren Untersuchungen die *Dissociation des Jodwasserstoffgases* bei Gegenwart eines Ueberschusses eines der Elemente untersucht. Die Bestimmungen wurden alle bei 440° ausgeführt, um in wenigen Stunden den Gleichgewichtszustand zu erzeugen, welcher durch eine rasche und starke Abkühlung festgehalten wurde. Der Druck des Wasserstoffs betrug 2,3 atm bei 440°.

Auf 1 Aeq. Wasserstoff kamen Aeq. Jod	Verhältnifs des dissociirten HJ zum möglichen HJ
1,000	0,24
0,784	0,17
0,527	0,14
0,258	0,12.

G. Lemoine (4) hat ferner die *Einwirkung des Lichts auf Jodwasserstoff* untersucht. Zunächst wurde festgestellt, dafs sich Wasserstoff und Jod unter dem Einflufs des Lichts in der Kälte nicht merklich verbinden. Gasförmiger trockener Jodwasserstoff bleibt in absoluter Dunkelheit ganz unverändert, vorausgesetzt dafs er rein und ohne Beimengung von Luft ist. Bei

(1) Phil. Mag. [5] 3, 401 bis 418 nebst Berichtigung 4, 80; 4, 174 bis 184; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 1877, 1, 529 bis 535. — (2) Compt. rend. 85, 34. — (3) JB. f. 1875, 92. — (4) Compt. rend. 85, 144.

Einwirkung selbst des vollen Sonnenlichts findet eine nur langsame Zersetzung statt, welche nach 10 Tagen 0,24 und nach 32 Tagen 0,80 betrug. Man darf sonach schliefsen, dafs die Zersetzung des HJ unter dem Einflufs des Sonnenlichts unbegrenzt ist, da die entgegengesetzte Wirkung nicht statt hat. Im rothen und grünen Licht scheint die Zersetzung nicht stattzufinden, dagegen geht sie vor sich im violetten und blauen. Wässerige Lösungen von HJ, seien sie concentrirt oder verdünnt, zersetzen sich nicht in der Sonne, dagegen selbst in der Dunkelheit unter dem Einflufs des Sauerstoffs der Luft.

G. Lemoine (1) hat unter dem Titel : *Chemisches Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und Jodgas* Seine sämmtlichen, die früher (2) und die eben besprochenen Untersuchungen über den genannten Gegenstand ausführlich mitgetheilt.

J. B. Hannay (3) hat den *Gewichtsverlust* bestimmt, welchen verschiedene *Hydrate* in gleichen auf einanderfolgenden Zeiträumen erleiden beim Durchleiten eines Luftstroms bei verschiedener Temperatur. Gewöhnlich beginnt ein Hydrat mehr oder weniger rasch Wasser zu verlieren bis zu einem gewissen Punkt, dann wird das Verlustverhältnifs plötzlich geringer bis zu einem anderen Punkt u. s. f. Diese Aenderungen des Verlustverhältnisses deuten auf die Bildung anderer niedrigerer Hydrate, welche das Wasser weniger rasch verlieren. So verlor *Magnesiumsulfat* bei 100° in 5 Minuten 8,36 Proc. = $MgSO_4, 6H_2O$; der Verlust war dann fast regelmäfsig, bis ungefähr 29 bis 30 Proc. in 45 Minuten verloren gegangen waren, unter Zurücklassung von $MgSO_4, 3H_2O$, wenn das Verhältnifs gefallen war; dann verminderte sich das Gewicht langsam, bis $MgSO_4, 2H_2O$ hinterblieben war, worauf der Verlust äufserst gering wurde, bis $MgSO_4, H_2O$ hinterblieb. In gleicher Weise wurden Natriumsulfat, Zinksulfat, Eisenoxydulsulfat, Calciumchlorid und Strontiumchlorid untersucht. In ähnlicher Weise hat W. Ram-

(1) Ann. chim. phys. [5] **12**, 145 bis 253. — (2) JB. f. 1875, 92. — (3) Chem. Soc. J. 1877, **2**, 381 bis 395; Chem. News **35**, 215.

say geschlossen, daſs Hydrate wie Al_2O_3, $4H_2O$ oder Al_2O_3, $3H_2O$ u. s. w. (mit Ausnahme von von Fe_2O_3, H_2O) nicht bestehen, oder daſs es eine groſse Anzahl von Hydraten giebt, deren Dampfspannungen sehr wenig von einander verschieden sind; dagegen bestehen die Hydrate $3PbO$, H_2O und $2PbO$, H_2O.

W. Ramsay (1) hat nach dem von Hannay gegebenen Princip der Zeitmethode die amorphen *Hydrate* von *Eisenoxyd* und von *Thonerde* untersucht. Sind die Hydrate Al_2O_3, $3H_2O$; Al_2O_3, $2H_2O$; Al_2O_3, H_2O bestimmte chemische Verbindungen, so war zu erwarten, daſs sie verschiedene Dampfspannungen zeigten und daſs bei dem Trocknen nach der Zeitmethode das Verhältniſs der Abgabe des Wassers für jedes Hydrat verschieden sei. Aus den angestellten Beobachtungen ergeben sich folgende Schlüsse: Wenn es nur 4 oder 5 Hydrate von Eisenoxyd oder Thonerde giebt, so sind ihre Dampfspannungen nicht viel von einander verschieden (mit Ausnahme von Fe_2O_3, H_2O); es ist aber wahscheinlich, daſs entweder Hydrate wie Al_2O_3, $4H_2O$; Al_2O_3, $3H_2O$; Fe_2O_3, $3H_2O$ u. s. w. nicht existiren, oder daſs eine sehr groſse Anzahl von Hydraten von Thonerde oder Eisenoxyd existirt, deren Dampfspannungen nur sehr wenig von einander verschieden sind, so daſs das geringste Steigen oder Fallen der Temperatur ausreicht zur Umwandlung eines höheren Hydrats in ein niederes und umgekehrt. — Andererseits bestehen aber die Hydrate $3PbO$, H_2O und $2PbO$, H_2O.

A. H. Pareau (2) hat die Dampfspannungen bei der *Dissociation krystallwasserhaltiger Salze* untersucht an $SrCl_2 + 6aq$, $CuSO_4 + 5aq$, $U_2(SO_4)_3 + 3aq$, $BaCl_2 + 2aq$. Die Experimentatoren (3), von denen bis jetzt Untersuchungen über die Dissociation krystallwasserhaltiger Salze vorliegen, haben dadurch die Aenderung des Zersetzungszustandes hervorgebracht, daſs sie verschiedene Mengen des Stoffs in das Vacuum brachten.

(1) Chem. Soc. J. 1877, **2**, 381 bis 399. — (2) Ann. Phys. [2] **1**, 39 bis 63 nebst Berichtigung **2**, 144. — (3) H. Debray, JB. f. 1868, 75; G. Wiedemann, JB f. 1874, 104; Alex. Naumann, JB. f. 1874, 105; H. Precht und K. Kraut, JB. f. 1875, 91.

Pareau hat dagegen die nämliche Menge Krystallpulver in verschiedenen Zuständen der Entwässerung auf ihre Dissociationsspannung geprüft. Dazu wurde der Dampf ausgepumpt, ähnlich wie die Kohlensäure bei Debray's (1) Untersuchungen über die Dissociation von Kalkspath. Nur waren Pumpe und Barometer zu einem Apparate vereinigt, zu der im Original beschriebenen und durch Zeichnung veranschaulichten Barometerpumpe. Wenigstens bis 60° ist der Verlauf der Spannungen der krystallwasserhaltigen Salze derselbe wie der beim reinen Wasser, indem die Curven alle parallel der Regnault'schen Spannungscurve für Wasserdampf laufen. Ferner ist die Dissociationsspannung keine Function des Zersetzungszustandes. Freilich ändert sich die Spannung bei einer bestimmten Temperatur, wenn dem Salze das Wasser allmählich entzogen wird, aber diese Aenderung ist plötzlich. Es dürfte daher möglich sein, daſs es für die untersuchten Salze verschiedene Gleichgewichtszustände mit ihrem Krystallwasser giebt. Die Versuche sind im Widerspruch mit der Pfaundler'schen (2) Theorie und finden nicht mehr eine Stütze in der mathematischen Entwicklung Horstmann's (3). Schlieſslich macht Pareau noch auf folgende Thatsachen aufmerksam : Die Curven folgen sich nach der Zahl der Krystallwassermoleküle, während die Curven Wiedemann's, welche sich alle auf Salze mit 7 aq beziehen, einander schneiden und dicht neben einander liegen. Die Spannungen von Strontiumchlorid und Uransulfat stimmen überein, wenn beide Salze nur $1^1/_2$ Mol. Wasser besitzen ; ebenso scheinen die Spannungen von Kupfersulfat und Uransulfat übereinzustimmen, wenn beide 3 Mol. Wasser enthalten. Diese Erscheinungen würden ihre Erklärung in der noch gewagten Hypothese finden können, daſs die Dissociationsspannungen krystallwasserhaltiger Salze nur von der Temperatur und der Zahl der Krystallwassermoleküle abhängen und nicht von der Natur des Salzes.

(1) JB. f. 1867, 85. — (2) JB. f. 1867, 81; vgl. auch JB. f. 1876, 104. — (3) JB. f. 1873, 114.

Alex. Naumann (1) hat die *Zersetzung von geschmolzenem krystallisirtem Kalialaun bei* 100° in zugeschmolzenen Glasröhren untersucht. Die beschriebenen Versuche nebst den einschlägigen Analysen ergeben, dafs krystallisirter Kalialaun in einem verschlossenen Gefäfse bei 100° nach dem Schmelzen sich allmählich dissociirt, indem er zunächst nach und nach Krystallwasser abgiebt unter Ausscheidung der wahrscheinlich wasserfreien Verbindung in fester Form, wie bereits vor einigen Jahren (2) gelegentlich mitgetheilt wurde, und dafs sodann in dem flüssigen Theil unter Einwirkung des frei gewordenen Wassers sich auch eine basische Verbindung von Thonerde, Kali, Schwefelsäure und Wasser abscheidet, entsprechend den über Zersetzung von Kalialaunlösungen bei 100° bereits von Ihm (3) mitgetheilten Untersuchungsergebnissen. Die Zersetzung des Alauns in geschlossenen Gefäfsen findet in geringem Mafse auch schon bei 78° statt, bei welcher Temperatur der krystallisirte Kalialaun die feste Form noch beibehält, aber nicht bei 34°.

L. Troost (4) hat versucht, die Natur des Dampfes des Chloralhydrats direct zu ermitteln, indem Er im Hofmann-schen Apparat in den Dampf desselben Kaliumoxalat $C_2O_4K_2 + H_2O$ einbrachte, dessen Dissociationsspannung 53 mm bei 78° und 182 mm bei 100° beträgt, so dafs diesen Spannungen die Spannungen des im Chloralhydratdampf vermuthlich enthaltenen Wasserdampfs möglichst gleich kamen. Besteht der Chloralhydratdampf wirklich aus gleichen Volumen Chloral- und Wasserdampf, so durfte das eingeführte Salz kein Wasser abgeben, d. h. das Dampfvolum mufste unverändert bleiben. Ist dagegen Chloralhydrat unzersetzt flüchtig, also der Dampf desselben wasserfrei, so wird das Salz Wasser abgeben und das Volum wird so lange zunehmen, bis die Dissociationstension des Salzes erreicht ist. Bei den angestellten Versuchen beobachtete nun Troost eine Volumzunahme (vgl. das entgegenstehende

(1) Ber. 1877, 456. — (2) JB. f. 1872, 241. — (3) JB. f. 1875, 13. — (4) Compt. rend. 84, 708; Chem. Centr. 1877, 331; im Ausz. Ber. 1877, 898 (Corresp.).

Resultat wiederholter Beobachtung von Wurtz auf S. 144) und schliefst daher, dafs das Chloralhydrat ohne Zersetzung flüchtig sei, entgegen dem von Alex. Naumann (1) aus Seinen Dampfdichte- und Dampfspannungsbestimmungen gezogenen Schlufs, dafs Chloralhydrat bei der Verdampfung in Chloral und Wasser zerfalle.

H. Saint-Claire Deville (2) knüpft hieran geschichtliche Bemerkungen über die Bestimmung des Aequivalents und des Dampfvolums der Körper und glaubt, dafs man sich zu sehr übereilt habe mit der Annahme der Allgemeingültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes, dessen Unrichtigkeit in vielen Fällen dargethan sei.

Ad. Wurtz (3) widerlegt die Einwürfe von H. Deville gegen das Avogadro'sche Gesetz, indem Er sich dabei auf die Versuche Marignac's (4) mit Salmiak, Seine (5) eigenen mit Bromwasserstoffamylen und diejenigen Naumann's (6) mit Chlorhydrat beruft. Derselbe ist bei Wiederholung der Versuche von Troost (vgl. S. 142) unter möglichster Vermeidung der Einführung von hygroskopischem Wasser zu dem gegentheiligen Ergebnisse gelangt, dafs nämlich durch Einbringung des Salzes nur eine geringfügige Senkung der Quecksilbersäule statthat. Insbesondere hat Derselbe bei 100°, bei welcher Temperatur die gröfsere Menge des in Dampfform übergehenden Chloralhydrats auch eine gröfsere Genauigkeit gewährleistet, folgende drei Versuche angestellt: 1) In einen Hofmann'schen Apparat wurde eine solche Menge Chloralhydrat eingebracht, dafs sein Dampf bei 100° eine Spannung von ungefähr 364 mm ergab, da $\frac{364}{2} = 182$ mm = der Dissociationsspannung des Kaliumoxalats bei 100°. In die auf 100° erhitzte Röhre wurde 1 g neutrales Kaliumoxalat eingebracht. Die Quecksilberdepression betrug selbst nach 3 St. 30 Min. nur 6 mm und bei einem

(1) JB. f. 1876, 106. — (2) Compt. rend. 84, 711; im Ausz. Ber. 899 (Corresp.). — (3) Compt. rend. 84, 977 bis 983; Chem. Centr. 1877, 377; Monit. scientif. [3] 7, 659. — (4) JB. f. 1868, 71. — (5) JB. f. 1865, 36. — (6) JB. f. 1876, 105.

zweiten Versuch nur 5 mm. 2) In eine zweite Hofmann'sche Röhre wurde ein bestimmtes Volum trockener Luft und dann eine solche Wassermenge eingebracht, dafs ihre Spannung bei 100⁰ gleich war der Spannung des Wasserdampfs in dem Chloraldampf der anderen Röhre. In diese Mischung von Luft und Wasserdampf wurde 1 g Kaliumoxalat eingeführt. Die Depression betrug nach 15 Minuten und nach 1 St. nur 3 mm und bei einem zweiten Versuch nur 5 mm (1). 3) In eine dritte Röhre wurde eine solche Menge trockener Luft eingebracht, dafs ihre Spannung bei 100⁰ nahezu gleich war der Spannung des Chloraldampfs in der ersten Röhre. Dann wurde 1 g neutrales Kaliumoxalat eingebracht. Die Depression betrug nach 2 St. 30 Min. 80 mm und bei einem zweiten Versuch nach 2 St. 69 mm. Eine Vergleichung dieser Versuche (1) ergiebt also, dafs unter den angeführten Bedingungen das Kaliumoxalat sein Wasser verliert, wenn man es in trockener Luft unter einem gewissen Druck erwärmt, und dafs es dasselbe nicht verliert, wenn man es unter dem gleichen Druck erwärmt, sei es im Chloraldampf, sei es in einer Mischung von Luft und Wasserdampf. Daraus darf man schliefsen, dafs der Dampf des Chloralhydrats nicht wie trockene Luft wirkt, sondern vielmehr wie eine Mischung von wasserfreiem Chloral und Wasserdampf. — Dieses Ergebnifs wurde bestätigt, als Wurtz (2) bei Wiederholung der Versuche noch die Vorsicht gebrauchte, das reine Kaliumoxalat, um es von Luft zu befreien, direct aus der Kammer eines weiten Barometers vermittelst eines am es einschliefsenden Platincylinder angebrachten langen Platindrahts unter Quecksilber in den Apparat einzuführen. Bei 79⁰ betrug die Depression nach 5 Stunden, einschliefslich derjenigen, welche von dem

(1) Wurtz glaubt nicht, dafs bei diesen Versuchen in merklicher Weise die chemische Umsetzung $C_2O_4K_2 + H_2O + C_2HCl_3O = C_2O_4KH + CHO_2K + CHCl_3$ stattgefunden habe. Zudem würde dabei das dampfförmige Chloral durch ein gleiches Volum Chloroform ersetzt worden sein und das Volum der Mischung der Dämpfe keine Aenderung erfahren haben. — (2) Compt. rend. 84, 1262; Chem. Centr. 1877, 504.

Volum des mit dem Salz gefüllten Platincylinders herrührt, in einem Versuch 8 mm, in dem zweiten 4 mm, während Troost 48 mm angegeben hatte; bei 100° in einem Versuch 4 mm, in dem zweiten 6,5 mm. Demnach ist das Chloralhydrat vollständig dissociirt.

In einer Gegenerwiederung vertritt H. Saint-Claire Deville (1) die früheren Aequivalentformeln und das Volumgesetz in der ihm von Gay-Lussac gegebenen Fassung gegenüber den neueren atomistischen Molekularformeln und dem Gesetz von Avogadro. — Wurtz (2) antwortet abermals. — Hierauf vertheidigt auch Berthelot (3) Diejenigen, welche der Sprache der Aequivalente treu geblieben sind. — In einer ferneren Erwiederung weist Wurtz (4) darauf hin, dafs thermische Betrachtungen Seinen Anschauungen, welche zugleich diejenigen der meisten Chemiker seien, nicht nur nicht entgegenstehen, sondern dieselben stützen, und führt aus, wie die heutige atomistische Bezeichnung sich auf die Gesetze von Dulong und Petit und von Avogadro gründet und im Einklang mit den chemischen Reactionen steht. Berthelot selbst habe in Seinen Arbeiten die Bezeichnung der chemischen Verbindungen durch äquivalente Mengen nicht consequent durchgeführt. Die experimentellen Thatsachen seien zwar die unerschütterlichen Grundlagen der Wissenschaft, letztere könne aber auch die Hypothesen nicht entbehren, um die Thatsachen zu verknüpfen durch Unterordnung unter allgemeine Grundsätze. — Diesen Ausführungen gegenüber betont Berthelot (5) die Veränderlichkeit der spec. Wärme der festen Elemente mit der Temperatur und erklärt das Gesetz von Dulong und Petit nur für gültig bei den Gasen, deren Molekularzustände streng vergleichbar seien. Er

(1) Compt. rend. 84, 1108; Monit. scientif. [3] 7, 661; Chem. Centr. 1877, 394. — (2) Compt. rend. 84, 1183 bis 1189; Monit. scientif. [3] 7, 664; Chem. Centr. 1877, 459. — (3) Compt. rend. 84, 1189 bis 1195; Monit. scientif. [3] 7, 667; Chem. Centr. 1877, 473. — (4) Compt. rend. 84, 1264; Monit. scientif. [3] 7, 671. — (5) Compt. rend. 84, 1269 bis 1274 u. 1275; Chem. Centr. 1877, 521; Monit. scientif. [3] 7, 674.

hofft statt der Erklärungen durch die imaginären Gröfsen, wie Hydroxyl, Carboxyl, Sulfuryl, Carbonyl auf ein Wiedererscheinen von Wasser, Ameisensäure, schwefliger Säure, Kohlensäure, welche Körper allein wirklich beständen und die Fähigkeit besäfsen, in chemische Reactionen einzutreten oder aus ihnen hervorzugehen. Dann würde man nur eine chemische Schule, diejenige der positiven Gesetze und Erkenntnisse haben. — Zwischendurch trat Fizeau (1) für die ungeschmälerte Bedeutung des Gesetzes von Dulong und Petit ein und wies darauf hin, dafs Abweichungen auch der Unsicherheit der experimentellen Bestimmung der spec. Wärme zugeschrieben werden dürfen. — Berthelot (2) antwortet. — Schliefslich kommt Wurtz (3), Berthelot gegenüber, auf die atomistische Schreibweise zurück. Der Grundsatz der Aequivalenz könne in der chemischen Bezeichnungsweise nicht mehr aufrecht erhalten werden, weil weder die letzten Theile der einfachen Körper (die Atome), noch die Theilchen der zusammengesetzten Körper, welche in Reaction treten (die Moleküle), noch die Reactionen selbst äquivalent sind. — Ingleichen widerlegt Wurtz (4) vorangegangene Ausführungen von H. Sainte-Claire Deville (5), welcher drei Klassen von Körpern mit veränderlicher Dampfdichte unterschieden hatte, nämlich: 1) Körper, deren veränderlicher Ausdehnungscoëfficient sich auf Dimorphismus gründe, wie die Essigsäure (6), welche nach der Annahme von Cahours in zwei verschiedenen Formen bestehe, deren eine mit 2 Volumen Dampf sich in die andere mit 4 Volumen Dampf stetig umwandle vom Siedepunkt ab bis zu 230°, oberhalb welcher Temperatur der zweite Zustand allein bestehe. 2) Körper, deren veränderlicher Ausdehnungscoëfficient sich auf Isomerie gründe, wie das Ozon. 3) Körper, deren ver-

(1) Compt. rend. **84**, 1274; Monit. scientif. [3] **7**, 677. — (2) Compt. rend. **84**, 1275; Monit. scientif. [3] **7**, 678. — (3) Compt. rend. **84**, 1349; Monit. scientif. [3] **7**, 797; Chem. Centr. 1877, 587. — (4) Compt. rend. **84**, 1347; Monit. scientif. [3] **7**, 796; Chem. Centr. 1877, 586. — (5) Compt. rend. **84**, 1256; Monit. scientif. [3] **7**, 793; Chem. Centr. 1877, 488. — (6) Vgl. Alex. Naumann, JB. f. 1870, 62 bis 66.

änderlicher Ausdehnungscoëfficient sich auf stattfindende Dissociation gründe. Wurtz führt auf diese letzte Ursache auch die Volumänderungen der Essigsäure, des Ozons, des Schwefels zurück, soweit dieselben von der gewöhnlichen Wärmeausdehnung abweichen. — Im Anschlufs an die vorberührten Fragen macht Berthelot (1) noch Bemerkungen über die Formeln von Berzelius und über das Aequivalent organischer Verbindungen.

A. Wurtz (2) fand die Dampfdichte des *Chloralalkoholats* zu 3,33, während sie sich für eine vollständige Spaltung in $CHCl_3O + C_2H_6O$ zu 3,35 berechnet. In diesem dissociirten Dampf findet die Entwässerung des krystallisirten Kaliumoxalats mit gleicher Leichtigkeit statt wie in Luft, was nach Versuchen von Wurtz (3) nicht der Fall ist im Dampf des Chloralhydrats, zum Beweis, dafs dieser Wasser enthält. Wurtz macht darauf aufmerksam, dafs das Chloralalkoholat bei 116°, also bei einer höheren Temperatur siedet, als das Chloralhydrat, dessen Aethylderivat es ist, wie der Alkohol dasjenige des Wassers. Es würde diefs eine Anomalie sein, wenn Chloralhydrat und Chloralalkoholat unzersetzt flüchtig wären, was sie aber nach den erwähnten Versuchen beide nicht sind.

L. Troost (4) kommt auf das Verhalten des Chloralhydratdampfs zurück. Derselbe hat die Versuche von Wurtz (5) unter den von Letzterem angegebenen Bedingungen wiederholt und ist allerdings zu den nämlichen Zahlen gekommen, hält aber diese Bedingungen für durchaus ungeeignet zur Entscheidung der vorliegenden sehr delicaten Frage, und zwar wegen der außerordentlichen Langsamkeit, mit welcher die Dissociation des neutralen oxals. Kali's erfolgt, besonders bei Gegenwart von Wasserdampf. Tróost hatte Seine (6) Ergebnisse nach einem ganz verschiedenen jetzt wiederholten Verfahren er-

(1) Compt. rend. 84, 1407 u. 1472; Chem. Centr. 1877, 539 u. 540; Monit. scientif. [3] 7, 799 u. 800. — (2) Compt. rend. 85, 49. — (3) Dieser JB. S. 144. — (4) Compt. rend. 85, 32; Chem. Centr. 1877, 635. — (5) Dieser JB. S. 143. — (6) Dieser JB. S. 142.

halten. Ein genau gemessenes Volum (z. B. 1 ccm oder 1,500 g) von gepulvertem reinem oxals. Kali, welches durch Aufbewahrung im Vacuum von Luft befreit ist, wird in eine Hofmann-sche Röhre gebracht, deren oberer barometrischer Raum 280 bis 300 ccm fafst. Man erwärmt den Apparat durch einen Strom von Alkoholdampf so lange auf 78°, bis die Wasserdampfspannung nahezu die Dissociationsspannung für diese Temperatur erlangt hat. Das so efflorescirte Salz ist in dem besten Zustande, um rasch Wasserdampf zu absorbiren. Dann führt man ein bestimmtes Gewicht Chloralhydrat ein. Nach ungefähr 1/4 Stunde findet man den Druck gleich der Summe des für das Chloralhydrat berechneten und des vorher von dem Kaliumoxalat abgegebenen Wasserdampfs ausgeübten Drucks. Daher hatte keine merkliche Absorption von Wasserdampf statt. Troost weist an mitgetheilten Beobachtungswerthen nach, dafs sich dieser Druck nur um einen kleinen Bruchtheil seines Betrags erhöht oder vermindert. Hiernach befinde sich das efflorescirte Kaliumoxalat in Gegenwart eines Gases, welches ihm nur sehr langsam eine sehr kleine Menge Wasserdampf abtrete. Führt man aber nach Verdampfung des Chloralhydrats eine geringere Menge Wasser ein, als das Chloralhydrat bei einer Zersetzung in Wasser und wasserfreies Chloral liefern würde, so sind nach 1/4 Stunde 40 Proc. und nach 1/2 Stunde 80 Proc. des eingeführten Wasserdampfs absorbirt, und der Rest verschwindet schliefslich, aber viel langsamer. Daher zersetze sich das Chloralhydrat nicht bei der Verdampfung. — Troost (1) hat ferner Versuche nach demselben Verfahren bei 100° ausgeführt, aber unter einem möglichst geringen Drucke, d. h. mit einer verhältnifsmäfsig geringen Menge Chloralhydrat, so dafs die Spannung des Wasserdampfs, welchen dieses bei der angeblichen Zersetzung liefern würde, geringer als die Dissociationsspannung des Salzes sein müfste. Die beobachteten Spannungen erweisen das Bestehen von unzersetztem Chloralhydratdampf, dessen elastische Kraft etwas verringert war, sei

(1) Compt. rend. 85, 400; Chem. Centr. 1877, 686.

es in Folge einer merklichen Dissociationsspannung, sei es in Folge irgend welcher gegenseitigen Einwirkung der Dämpfe. Troost hat diese Versuche auch in umgekehrter Weise ausgeführt, indem Er zuerst den Dampf des Chloralhydrats maſs und dann in den Dampfraum vollständig entwässertes neutrales oxals. Kali brachte. Das Gewicht des angewandten Chloralhydrats war so gewählt, daſs der Dampf des in ihm enthaltenen Wassers im freien Zustande eine die Dissociationsspannung des Salzes überragende Spannung hätte besitzen müssen. Die mitgetheilten Beobachtungswerthe ergeben keine Aenderung des Drucks des Chloralhydratdampfs durch Einführung des neutralen, vollständig entwässerten Kaliumoxalats. Demnach bestehe das Chloralhydrat im Gaszustand und erfülle den doppelten Raum.

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

R. B. Clifton (1) hat die *beim Contact erregte elektrische Potentialdifferenz* in verschiedenen Stoffen bestimmt. Zuerst beobachtete Er die Differenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten und fand, daſs Kupfer positiv gegen Wasser und schwächer positiv gegen gesättigte Kupfervitriollösung ist; dagegen negativ: sehr schwach gegen verdünnte ($^1/_{20}$) käufliche Schwefelsäure, schwach gegen starke Lösung von kaustischem Kali, stark gegen wässerige Schwefelkaliumlösung, sehr stark gegen Cyankaliumlösung. Blank geputztes Zink ist gegen Wasser eben so stark positiv wie Kupfer und gegen verdünnte Schwefelsäure eben so schwach negativ. Oxydirtes Zink dagegen ist stark negativ gegen reines Zink und deshalb auch negativ gegen Wasser. Eisen ist negativ gegen Wasser. Die Potentialdifferenz in einem nicht geschlossenen Element Cu, Zn, H_2O, Cu, oder demselben mit verdünnter Schwefelsäure statt Wasser, rührt deshalb nur von

(1) Lond. R. Soc. **26**, 299; Ann. Phys. Beibl. **1**, 566.

der Differenz Zn Cu her. Zwischen Wasser und Kupfervitriollösung entsteht eine starke Potentialdifferenz, noch stärker zwischen Kupfervitriollösung und Cyankaliumlösung. Die erstere Differenz steigert die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elements; die letztere gestattet die Construction eines sehr wirksamen aber nicht lange constanten Elementes: Kupfer, Kupfervitriollösung, Cyankaliumlösung, Kupfer. Ferner wurden folgende Spannungsdifferenzen von Metallen, ausgedrückt durch die Differenz an den Polen eines Daniell, dessen Säure aus 1 Gewthl. reiner Schwefelsäure auf 4 Wasser bestand, bestimmt:

Zn Fe = 0,694 Fe Cu = 0,095 Cu Hg = 0,200 Zn Cu = 0,789
Fe Hg = 0,295 Zn Hg = 0,989.

Es wurde bei dieser Gelegenheit bemerkt, dafs die von L. Clark als Normalelement empfohlene Kette (1) im Verlauf von 3 Monaten an Spannungsdifferenz von 1,343 auf 1,169 Daniell herabsank. — Folgende Spannungsdifferenzen an den Enden der angegebenen Elemente wurden beobachtet, ehe ein Strom durch dieselben gegangen war (unter Wasser ist immer destillirtes zu verstehen): Zinn, Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure mit 20 Wasser, Lösung von 1 Gewthl. kaustischem Kali auf 5 Wasser, Zinn = 0,532. Zinn in Wasser, obige Kalilösung, Zinn = 0,713. Kupfer und Zink (sehr blank) in Wasser: im Augenblick nach dem Eintauchen = 0,760; nach $1^1/_2$ Stunden 0,821; nach 3 Stunden 0,838 (die Veränderung rührt nach der Ansicht des Verfassers von der erst allmählich eintretenden Auflösung der letzten Spuren von Zinkoxyd und der Bekleidung der Zinkplatte mit Wasserstoff her). Kupfer und amalgamirtes Zink in $^1/_8$-verdünnter Schwefelsäure = 0,856. Kupfer, Wasser, Lösung von 1 Gewthl. Cyankalium auf 5 Wasser, Kupfer = 0,923. Daniell: Kupfer in gesättigter Sulfatlösung, Zink in $^1/_{10}$-verdünnter Schwefelsäure = 0,958; dasselbe mit $^1/_8$-verdünnter Säure = 0,982. Kohle und Zink in gesättigter wässeriger Lösung von saurem chroms. Kali = 0,996. Kupfer in

(1) JB. f. 1873, 127.

gesättigter Sulfatlösung gegen Kupfer in obiger Cyankaliumlösung = 1,102. Smee: Platinirtes Silber und amalgamirtes Zink in $^1/_8$-verdünnter käuflicher Schwefelsäure = 1,193. Leclanché mit Chlorammoniumlösung = 1,268. Grove: Platin in käuflicher Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) und amalgamirtes Zink in $^1/_{12}$-verdünnter käuflicher Schwefelsäure = 1,504. Platin in einer Mischung von 4 Vol. gesättigter wässeriger Lösung von saurem chroms. Kali mit 1 Vol. käuflicher Schwefelsäure und amalgamirtes Zink in $^1/_8$-verdünnter käuflicher Schwefelsäure = 1,678. Kohle und Zink in obiger saurer Kalidichromatlösung = 1,701.

W. Skey (1) hat folgende *Spannungsreihe der Metalle* in Cyankaliumlösung aufgestellt: + Zink, Kupfer, Zinn, Silber, Gold, Blei, Quecksilber, Antimon, Arsen, Eisen, Platin, Kohle — ; die Schwefelmetalle sind sämmtlich negativer als Kohle. Durch die relative Stellung erklärt sich die Fällung von Quecksilber durch Silber und Gold und des Goldes durch das Silber.

E. Broglio (2) setzt eine *neue Kette* zusammen aus Kohle, gesättigter wässeriger Lösung von schwefliger Säure oder von doppelt-schwefligs. Kali oder Natron und Zink. Dieses löst sich ohne Wasserstoffentwicklung, indem der Wasserstoff durch die schweflige Säure oxydirt wird. Die Stromstärke ist sehr beständig und sinkt erst nach 24 Stunden auf $^2/_3$ ihres ursprünglichen Werthes. Messungen der elektromotorischen Kraft stehen noch aus.

Füller (3) verändert die *Chromsäurekette* in der Art, dafs Er den Kohlencylinder in eine Lösung von 1 Th. chroms. Kali, 9 Th. Wasser und 3 Th. Schwefelsäure stellt, während der amalgamirte Zinkstab in einem mit ($^1/_{40}$) verdünnter Schwefelsäure gefüllten Thoncylinder steht und mit dem Ende in etwas Quecksilber eintaucht.

(1) Chem. News **35**, 224; Ann. Phys. Beibl. **1**, 419. — (2) Ann. Phys. Beibl. **1**, 244 aus L'Elettricista **1**, 94. — (3) Ann. Phys. Beibl. **1**, 244 aus Ann. Télégraphiques.

Maiche (1) beschreibt eine *Zinkkohlenkette*, deren Kohlenplatte platinirt ist und horizontal über einer auf Quecksilber schwimmenden Zinkplatte hängt. Die Erregungsflüssigkeit ist verdünnte Schwefelsäure oder Lösung von saurem schwefels. Natron. Die Wasserstoffblasen lösen sich von der platinirten Kohle angeblich leichter als von der gewöhnlichen. Die elektromotorische Kraft ist $^{3}/_{4}$ Bunsen.

Trouvé (2) trennt Kupfer- und Zinkplatten durch Papierscheiben, deren dem Kupfer zugewandten Seiten mit Kupfer-, deren dem Zink zugewandten mit Zinkvitriollösung getränkt sind, und erhält dadurch eine compendiöse und leicht transportabele Batterie.

T. Jourdan (3) empfiehlt ein aus Zink und Graphit bestehendes Element, dessen Erreger eine Lösung von Glasgalle, dem an Chloralkalien reichen Abschaum bei der Glasfabrikation, ist. Dasselbe soll kräftiger als das Bunsen'sche und sehr constant sein.

P. Jabloschkoff (4) hat eine Kette ersonnen, worin Kohle (Coaks) das angegriffene Metall ist. Ein gußeiserner Tiegel dient als unangreifbare Elektrode, ein in der Axe aufgehängtes Körbchen von Eisendraht enthält die Coaksstücke, der Zwischenraum ist mit salpeters. Natron oder Kali gefüllt, das geschmolzen wird. Mit der Schmelzung beginnt auch die Wirksamkeit der Kette, welche die der Bunsen'schen um etwa die Hälfte übersteigt. Die Kohle wird zu Kohlensäure verbrannt und das elektrolysirte Metall auf der eisernen Tiegelwand ausgeschieden.

N. Vlacovich (5) empfiehlt einige *neue Anordnungen von Ketten*. Die erste besteht aus 2 Gußeisenplatten, dazwischen eine amalgamirte Zinkplatte, sämmtlich an dem Deckel eines mit Salmiaklösung gefüllten Glases hängend. — Leclanché's Kette empfiehlt Er gleichfalls mit Eisenplatten statt mit Kohlen-

(1) Ann. Phys. Beibl. 1, 426 aus Les Mondes 42, 375. — (2) Ann. Phys. Beibl. 1, 687 aus Les Mondes 44, 94. — (3) Compt. rend. 85, 1055. — (4) Compt. rend. 85, 1052. — (5) Ann. Phys. Beibl. 1, 688 aus Cimento [2] 14, 93.

platten zu versehen, um die Störung der Leitung durch das Aufsaugen der Salmiaklösung bis zu den metallischen Verbindungen an der Kohle zu verhüten. — Kohlen für Elemente erhalten am besten eine durch Eintauchen in flüssiges Eisen hergestellte Fassung. Die der Kohle abgewandten Seiten der Zinkplatten werden mit einer Lösung von Guttapercha in Schwefelkohlenstoff (zur Noth auch mit Pech) gefirnifst. — In Leclanché's Element bildet sich nach Vlacovich kein Oxyd des Mangans, sondern das Chlorür, so dafs nach dem Auswaschen das Gemenge von Braunstein und Kohle seine Wirksamkeit wieder erlangt.

W. Hellesen (1) empfiehlt *Blei* zu ausgiebigerem Gebrauch in Elementen. Es könne in Chromsäurezellen an Stelle der Kohle gesetzt, aber auch mit Kohle combinirt ein constantes Element mit einer einzigen Flüssigkeit bilden. In Cyansilberlösung durch einen starken Strom galvanisch versilbert und dann platinirt giebt es vorzügliche negative Platten für die Smee'sche Säule.

J. H. Gladstone und A. Tribe (2) haben Regeln für die zweckmäfsigste Herstellungsart Ihres *Kupfer-Zink-Elementes* (3) mitgetheilt.

A. Hertz (4) beschreibt die mechanische Einrichtung einer *Taschbatterie für Elemente mit zwei Flüssigkeiten.*

J. W. Swan (5) empfiehlt die Bedeckung der Flüssigkeitsoberflächen in Elementen mit einer dünnen Oelschicht zur Verhütung von Verdunstung, Auskrystallisiren am Rand u. s. w.

J. Moser (6) hat gefunden, dafs *galvanische Ströme zwischen verschieden concentrirten Lösungen desselben Körpers* entstehen und dafs dieselben eine direct durch den Procentgehalt an Salz ausgedrückte Spannungsreihe besitzen. — H. Helmholtz (7) hat gezeigt, dafs sich dieses Resultat aus der mechanischen

(1) Chem. News **35**, 72, wo der Name A. Hellisen gedruckt ist. — (2) Chem. Soc. J. 1877, **1**, 561; Chem. News **35**, 121. — (3) JB. f. 1872, 111; f. 1875, 95. — (4) Ann. Phys. **160**, 496. — (5) Chem. News **35**, 72. — (6) Berl. Acad. Ber. 1877, 674; Ann. Phys. [2] **3**, 216; im Ausz. Ber. 1877, 1233. — (7) Berl. Acad. Ber. 1877, 713; vervollständigt Ann. Phys. [2] **3**, 201.

Wärmetheorie als nothwendig voraussagen läfst und dafs die Versuchsresultate in guter Uebereinstimmung mit den theoretisch geforderten stehen.

Becquerel (1) hat Seine früher (2) bestimmten Werthe der bei Berührung von Wasser mit verschieden verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure entstehenden *elektromotorischen Kräfte mit den Wärmemengen verglichen*, welche nach den Untersuchungen von Hess beim Mischen dieser Säuren mit Wasser entbunden werden. Die Curven verlaufen in ähnlicher Weise, doch ohne einfachen Zusammenhang. Zwischen dem Diffusionsvermögen und der elektromotorischen Kraft zeigt sich gar kein Zusammenhang.

E. Dorn (3) und E. Edlund (4) haben unabhängig von einander *die beim Durchströmen durch enge Röhren erzeugten elektrischen Ströme* untersucht. Edlund sieht in den wesentlich übereinstimmenden Beobachtungsresultaten Seine frühere Behauptung (5) bestätigt, dafs der Leitungswiderstand von der Stromstärke abhängig sei und mit ihr wachse. Theilweise abweichende Resultate sind gefunden worden von H. Haga (6) und J. W. Clark (7).

W. Hankel (8) hat Beobachtungen angestellt über das *Verhalten der in Wasser oder Salzlösungen eingetauchten Metalle bei Bestrahlung durch Sonnen- und Lampenlicht.* Er fand, dafs eine in Wasser eingesenkte Kupferplatte durch Sonnenbestrahlung elektronegativ gegen eine im Dunkeln gebliebene wird, dafs aber das Vorhandensein von Oxyden auf derselben anfangs zu einer positiven Erregung Veranlassung giebt, die erst nach einiger Zeit jener negativen Platz macht. Durch rothes Glas gegangene Strahlen begünstigen mehr die positive, durch grünes oder blaues gegangene mehr die negative Erregung. Bei An-

(1) Compt. rend. 84, 149; Ann. Phys. Beibl. 1, 292. — (2) JB. f. 1874, 135. — (3) Ann. Phys. 160, 56. — (4) Ann. Phys. [2] 1, 161 aus d. Schriften d. Schwedischen Akademie. — (5) JB. f. 1875, 111. — (6) Ann. Phys. [2] 2, 326. — (7) Ann. Phys. [2] 2, 335. — (8) Ann. Phys. [2] 1, 402 aus d. Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wissensch. 1875.

wendung von Kupfervitriollösung statt Wasser ruft die Bestrahlung sofort die negative Erregung hervor. Blankes Silber, sowie Zinn in Wasser gaben gleichfalls negative Ausschläge bei Bestrahlung durch weifses oder blaues Licht. Dünn versilberte Platinstreifen, reines Platin, sowie alte mit Platin überzogene Silberplatten gaben positive Erregung durch Bestrahlung; letztere sehr stark und auch bei Bestrahlung durch gewöhnliches Gaslicht. Messing gab anfangs einen positiven Ausschlag, der allmählich in einen negativen überging. Zink in der schwefels. Salzlösung zeigte keinen Einflufs der Bestrahlung.

Derselbe (1) hat die *Photoëlektricität des Flufsspaths* entdeckt. Er fand die Elektricitätserregung durch Sonnenbestrahlung besonders kräftig bei den stark gefärbten und auch stark fluorescirenden Flufsspathen von Weardale in Durham. Die sogenannten chemischen Strahlen des Sonnenlichts wirken am stärksten elektrisirend.

R. Börnstein (2) will einen dem Thermostrom entgegengesetzten *photoelektrischen Strom* beobachtet haben, wenn Lichtstrahlen auf eine Verbindungsstelle zweier verschiedener zu einem Kreise geschlossener Metallstreifen fallen. G. Hansemann (3) hat bei einer Wiederholung dieser Versuche keine Spur solcher photoelektrischen Ströme bemerken können.

W. Hankel (4) hat die *thermoelektrischen Eigenschaften* des Gypses, des Diopsids, des Orthoklases, des Albits und des Periklins untersucht.

A. V. Tidblom (5) hat die *thermoelektromotorische Kraft von Platin* gegen eine Anzahl von leichter schmelzbaren Metallen und Legirungen vor und nach dem Schmelzen derselben untersucht. Er findet, dafs die Abhängigkeit derselben von der Temperatur nach dem Schmelzen eine andere wird (6).

(1) Ann. Phys. [2] **2**, 66 aus d. Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wissensch. — (2) Verh. der naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg **2**, Heft 1; Phil. Mag. [5] **4**, 330; Ann. Phys. Beibl. **1**, 577. — (3) Ann. Phys. [2] **2**, 561. — (4) Ann. Phys. [2] **1**, 276 aus d. Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wissensch. 1875. — (5) Ann. Phys. Beibl. **1**, 151 aus Acta Universitatis Lundensis **10** (1873). — (6) Vgl. hingegen Obermayer, JB. f. 1872, 116.

F. Streintz (1) beschreibt eine neue Form der Noë'schen *Thermosäule* (2), deren positive Stäbe aus 63,5 Proc. Antimon und 36,5 Proc. Zink bestehen, während Neusilber das negative Metall bildet.

W. Hellesen (3) hat beobachtet, dafs wenn von 2 in eine Säure oder ein Kupfersalz eintauchenden Kupferstreifen der eine von aufsen her erwärmt wird, ein Strom vom kalten durch die Flüssigkeit zum warmen geht. Blei, Graphit u. s. w. zeigen dieselbe Erscheinung. Es handelt sich hier um Thermoströme zwischen Flüssigkeiten, wie sie schon öfter beobachtet und gemessen worden sind (4).

Becquerel (d. ältere) (5) hat in Fortsetzung Seiner Arbeiten über *Elektrocapillarerscheinungen* (6) die beim Contact der menschlichen Haut mit verschiedenen Flüssigkeiten erregten elektromotorischen Kräfte bestimmt. Von zwei Gefäfsen, die durch gleiche depolarisirte Elektroden mit dem Galvanometer verbunden waren, enthielt die eine destillirtes Wasser, die andere die betreffende Flüssigkeit. Durch Eintauchen je eines Fingers in jedes der beiden Gefäfse wurde der Kreis geschlossen. Säuren werden gegen die Haut positiv; Basen und Salze negativ elektrisch. Aus der näheren Untersuchung des Vorgangs in der Haut will der Autor gefunden haben, dafs beim Contact der Haut mit einer alkalischen Flüssigkeit die inneren Poren der Haut die Rolle von negativen, die äufseren von positiven Polen spielen, so dafs die Flüssigkeiten im Inneren des Fingers desoxydirt werden, während die äufseren oxydirt werden. Umgekehrt bei einer sauren Flüssigkeit. Ebenso wird der gegen das Eiweifs positive Dotter bei dem Bebrüten durch die trennende Membran

(1) Ann. Phys. Beibl. **1**, 426 aus Carl's Repertorium für Experimentalphysik **12**, 4. — (2) JB. f. 1871, 130; f. 1872, 124. — (3) Chem. News **35**, 72, woselbst der Name A. Hellisen gedruckt ist; Compt. rend. **84**, 83, wo Hellesen steht; Ann. Phys. Beibl. **1**, 126 ist Hellersen gedruckt. — (4) Z. B. von Wild, JB. f. 1865, 110. — (5) Compt. rend. **84**, 145; Ann. Phys. Beibl. **1**, 200. — (6) JB. f. 1867, 111; f. 1870, 143; f. 1872, 112; f. 1873, 123; f. 1874, 132; f. 1875, 102; f. 1876, 113.

hindurch reducirt, das Eiweifs oxydirt. — Wein und Fleischbrühe sind gegen Venenblut positiv, sodafs sie im Magen durch die Gefäfswände hindurch reducirt werden, während sich das Blut oxydirt. — Die Wirkung einer Verstärkung und Schwächung des Elektrocapillarstroms durch einen gegebenen anderen Strom werden dann wieder (1) besprochen, sodann eine Anzahl von chemischen Bildungen im gewöhnlichen Elektrocapillarrohr mitgetheilt. Aus Bleioxydkali und Bleinitrat entstand krystallinisches Bleioxyd; aus Chlorberylllösung und Schwefelnatrium entstanden krystallinische Berylliumblättchen; aus Gold- und Silberlösungen wurden die Metalle reducirt. Wird ein Platindrath um das Rohr gewickelt und mit einem in das Schwefelnatrium getauchten Zinkstreifen verbunden, so werden die Krystallausscheidungen durch den hinzukommenden Strom verstärkt. — Die Theorie der Elektrocapillarwirkung wird in Erinnerung gebracht.

In einer ferneren Mittheilung (2) führt derselbe Autor einige Beispiele von Ausnahmen von der metallischen Reduction im Elektrocapillarapparat an. Sie rühren meist von der Verwandtschaft der betreffenden Metalle zum Schwefel her. Chlor- und Schwefelwismuthlösung läfst z. B. anfänglich Schwefelwismuth in schwarzen Flocken niederfallen, die aber nach und nach reducirt werden. Zink bildet auch Sulfür, das aber nicht weiter reducirt wird. Wie die Wände der Capillarräume von Diaphragmen oder der Sprung im Glase des Elektrocapillarrohrs, so können auch poröse, viel Oberfläche darbietende Körper, wie Kohlenstückchen, Sand u. s. w. sich wie Leiter verhalten. Sind solche im gesprungenen Glasrohr enthalten und mit Silbernitratlösung übergossen, so setzt sich nach Einsenkung des Rohrs in Schwefelnatriumlösung die Metallreduction vom Spalt aus über die Kohlenstückchen bez. Sandkörner fort.

G. Lippmann (3) hat durch neue Versuche bewiesen, dafs für je zwei Combinationen, deren *Capillarconstante* die-

(1) JB. f. 1875, 102. — (2) Compt. rend. **85**, 169; Ann. Phys. Beibl. **1**, 571. — (3) Ann. chim. phys. [5] **12**, 265; im Ausz. Compt. rend. **85**, 142; Phil. Mag. [5] **4**, 238.

selbe ist, auch die *elektrische Spannungsdifferenz* dieselbe ist (1). — P. Higgs (2) beschreibt eine auf der Umkehrung der capillarelektrischen Erscheinungen beruhende *capillarelektrische Batterie.*

A. Bartoli (3) beschreibt einen *Apparat zum Studium der galvanischen Polarisation.*

H. Herwig (4) hat im Anschlufs an Seine vorjährige Arbeit (5) die *Bedeutung der Polarisation* für das elektrische Verhalten der Flüssigkeiten, beziehungsweise die condensatorischen Eigenschaften der Flüssigkeitszellen eingehender untersucht.

H. Dufour (6) bestimmte die *Polarisation von Kohlenelektroden.* Der Galvanometerausschlag war 6 bis 8°, während Platinelektroden nur 4 bis 5° und Blei nur 1 bis 1,5° gaben. Kohle eignet sich also vorzüglich zur Construction von Ladungssäulen.

W. Hankel (7) hat gefunden, dafs wenn man durch zwei in destillirtem Wasser sich einander gegenüberstehende Platinplatten den Strom eines Zinkkohlenelementes erst 10 Secunden in einer, dann 3 bis 4 Secunden in entgegengesetzter Richtung leitet, nach dem Oeffnen ein *Polarisationsstrom* entstand, welcher der zweiten Richtung des galvanischen Stroms entsprach, indessen nach kurzer Zeit verschwand und in die entgegengesetzte Richtung überging. Dauerte die Schliefsung des galvanischen Stroms in der zweiten Richtung länger als 3 bis 4 Secunden, so entstand nur der dieser Stromrichtung entsprechende Polarisationsstrom. Bei kürzerer Schliefsung in der zweiten Richtung entsprach der Polarisationsstrom nur der ersten Richtung.

O. Chwolson (8) hat die *Wirkung des Ausglühens auf den galvanischen Widerstand* harter Drähte untersucht. Fol-

(1) Vgl. JB. f. 1878, 120; f. 1875, 106. — (2) Dingl. pol. J. **[illegible]**, 69 aus Nature, Nov. 1876, 7. — (3) Ann. Phys. Beibl. **1**, 428 aus Cimento [3] **1**, 183. — (4) Ann. Phys. [2] **2**, 566. — (5) JB. f. 1876, 131. — (6) Ann. Phys. Beibl. **1**, 578 aus Bulletin de la soc. Vaudoise [2] **14**, 68. — (7) Ann. Phys. [2] **1**, 429. — (8) N. Petersb. Acad. Bull. **[illegible]**, 465; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **1**, 368.

gende Tabelle stellt die Aenderung des Widerstandes in der ersten Reihe nach schwächerem, in der zweiten nach starkem Ausglühen, in der dritten nach dem Ablöschen, in Procenten dar. Positives Zeichen bedeutet eine Zunahme, negatives eine Abnahme des Widerstandes :

Stahl	Fe	Messing	Cu	Pt	Neusilber	Al-Bronze	Pd	Pt-Ir Leg.	Ag-Cu Leg.	Zn	Al	Pb
—4,8	—0,4	—8,5	—2,9	—5,3	—1,1	—8,0	—0,4	—3,2	—11,5	—1,8	—1,9	+0,5
+8,6	+5,8	+0,8	+1,4	+5,8	+2,0	—	—	—	—	—	—	—
+0,6	+0,7	+1,0	+0,4	—0,7	—1,8	+2,7	+0,1	+0,8	+ 1,7	—	—	—

Der Palladiumdraht war nicht hart gezogen. Der Widerstand hart gezogener Drähte nimmt also durch schwaches Ausglühen ab, nur beim Blei nicht; nach starkem Ausglühen aber zu.

W. Skey (1) hat gezeigt, daſs *Schwefelsilber* bei gewöhnlicher Temperatur und bei etwa 150° ein recht guter Leiter ist.

Th. du Moncel (2) hat die elektrische *Leitungsfähigkeit verschiedener lebender Bäume* bestimmt und dieselbe um so gröſser gefunden, je poröser und schwammiger das Holz ist. Die Ulme hat den kleinsten, Buxbaum den gröſsten Widerstand, nämlich 9mal so groſs wie Ulme. Derselbe (3) hat Seine Untersuchungen über die *Elektricitätsleitung mittelmäſsig leitender Substanzen* in einer groſsen Abhandlung zusammengestellt.

W. Siemens (4) hat im weiteren Verfolg Seiner Beobachtungen (5) über die *Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit des Selens von der Beleuchtung* festgestellt, daſs dieser Körper zwar zu relativen Lichtstärkemessungen, nicht aber zu absoluten verwendbar ist, weil die Dauer der Beleuchtung als wirksamer Factor auftritt. Bei der Modification I (durch mehrstündiges Erwärmen auf 100° hergestellt) bewirkt andauernde Beleuchtung eine fortschreitende Vergröſserung der Leitungsfähigkeit, während bei Modification II (durch längeres Erwärmen auf 200 bis

(1) Chem. News 36, 86; Ann. Phys. Beibl. 1, 572. — (2) Compt. rend. 95, 186. — (3) Ann. chim. phys. [5] 10, 194, 459. — (4) Berl. Acad. Ber. 1877, 299; Ann. Phys. [2] 2, 521. — (5) JB. f. 1875, 115; f. 1876, 121.

210° erhalten) die Leitungsfähigkeit schon nach kurzer Zeit ihr Maximum erreicht und dann erst schneller, dann langsamer wieder abnimmt. Siemens fafst die Lichtwirkung auf das Selen als eine der chemischen Wirkung der Lichtstrahlen ganz analoge Erscheinung auf, indem durch die Aetherschwingungen die Stabilität der latente Wärme haltigen allotropen Molekularzustände aufgehoben und der von latenter Wärme freie metallische Zustand der bestrahlten Moleküle hergestellt werde. Die vorjährigen Beobachtungen hatten nämlich selbstthätige Temperaturveränderungen bei der Umwandlung des Selens in die Modificationen ergeben.

L. A. Forfsmann (1) hat gleichfalls die Lichtwirkung auf den Widerstand des Selens untersucht. Er fand im Widerspruch gegen Adams (2) und Siemens (3), dafs der einen Selenstab von 2 mm Dicke durchfliefsende Strom der Zahl der Elemente proportional sei, also dem Ohm'schen Gesetz gehorcht. Versuche mit farbigen Gläsern ergaben, dafs die durch grünes Glas gegangenen Strahlen geringere Wirkung als die durch andersfarbige Gläser gegangenen hatten. Die durch verschiedene Flüssigkeiten gegangenen Aetherschwingungen modificiren in sehr verschiedenem Grade die Leitungsfähigkeit. Kupferchloridlösung, obwohl sehr durchsichtig, wirkt fast wie ein undurchsichtiger Schirm; mit Selen gefärbte Schwefelsäure, obwohl wenig durchsichtig, macht sogar die Stromstärke gröfser als direct auffallendes Licht; Chromchlorid, ganz undurchsichtig, gab die nämliche Einwirkung wie bei directem Licht; ebenso Chamäleonlösung; starke Indigolösung dagegen wirkt wie ein undurchsichtiger Schirm. — Hat das Selen einige Zeit durch Kupferlösung gegangene Strahlen empfangen, so steigt nach Entfernung dieser Lösung die Stromstärke über ihren normalen Werth; nach Durchgang durch Selenlösung tritt das Umgekehrte ein.

R. Börnstein (4) will einen ähnlichen, wenn auch kleineren

(1) Ann. Phys. [2] 2, 513. — (2) JB. f. 1875, 112. — (3) JB. f. 1876, 122. — (4) Habilitationsschrift, Heidelberg 1877; Phil. Mag. [5] 3, 481; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 1, 574.

Einfluſs des Lichts auf den Widerstand der Metalle beobachtet haben, wie ihn das Selen zeigt. G. Hansemann (1) hat auf Veranlassung von W. Siemens dieselbe Untersuchung mit anderen Mitteln wiederholt und keinen Einfluſs des Lichts wahrnehmen können.

Th. Groſs (2) hat *elektrolytische Ströme durch feste trockene Salze* beobachtet. Kupfervitriolkrystalle mit Quecksilberelektroden leiten unter Polarisation, indem sich an der positiven Elektrode schwefels. Quecksilber bildet, dessen Kruste allmählich den Strom unterbricht. Schwefels. Manganoxydul leitet ebenfalls und giebt starke depolarisirende Ströme. Geschmolzenes Chlorblei leitet ursprünglich gut, nach einigen Stunden viel schwächer. Durch Abreiben der Eintrittsflächen des Stroms läſst sich die frühere Leitungsfähigkeit wieder herstellen. Jodsilber leitet gut mit depolarisirendem Strom. Seignettesalzkrystalle, bei gewöhnlicher Temperatur nicht leitend, werden es bei Erwärmung der Elektroden auf 40°. Klarer trockener Kalialaun leitete mit depolarisirendem Strom. Eis ist je nach der Art seines Gefrierens ein sehr schlechter oder ein besserer Leiter. Gefrorene sehr verdünnte Salzlösungen leiten theilweise gut. Es ist wahrscheinlich, daſs darin bestimmte feste Hydrate leiten.

F. Braun (3) hat weitere Mittheilungen über *Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz in metallisch leitenden Körpern* (4) gemacht und gezeigt, daſs bei vollkommenstem Contact und ohne nachweisbare Polarisation der Widerstand von Stromstärke, Richtung und Dauer abhängen kann (5).

(1) Berl. Acad. Ber. 1877, 326; Ann. Phys. [2] 2, 550. — (2) Berl. Acad. Ber. 1877, 500. — (3) Ann. Phys. [2] 1, 95. — (4) JB. f. 1874, 188. — (5) Bei der Erwähnung der Versuche von F. Braun in dem Bericht über Du Moncel's Untersuchungen (JB. f. 1875, 108) hat dem Berichterstatter nichts ferner gelegen, als beide „in durchgängigen Parallelismus" zu stellen und z. B. zu vermuthen, daſs bei den Beobachtungen des Hrn. Braun die Feuchtigkeit irgend in Betracht zu ziehen sei. Jene Erwähnung wurde nur durch die Vermuthung veranlaſst, daſs auch bei ihnen eine elektrolytische Veränderung im Innern der Stoffe und die diëlektrische Spannung eine Hauptrolle spielen. Diese

K. Domalip (1) erörtert eine neue Methode *zur Bestimmung des Widerstands schlecht leitender Flüssigkeiten* und findet folgende Widerstände. Destillirtes Wasser = 1, Aether = 23, Terpentinöl = 75,9, Benzol = 144,21.

R. Lenz (2) hat den galvanischen *Widerstand der Haloïdverbindungen* von K, Na, Ca, Am, Ba und Zn bestimmt und gefunden, dafs schwache Lösungen von Haloïdverbindungen einer Base mit gleicher Anzahl von Salzmolekülen gleiche Leitungsfähigkeit besitzen, was mit Kohlrausch's Resultaten (3) übereinstimmt und zu denselben Folgerungen führt.

J. Tollinger (4) hat Bestimmungen der elektrischen Leitungsfähigkeit von Flüssigkeiten mittelst des constanten Stroms vorgenommen und bis auf Bruchtheile von Procenten mit Kohlrausch und Grotrian (5) übereinstimmende Resultate gefunden.

A. F. Berggren (6) hat die *Leitungsfähigkeit von Lösungen schwefels. Salze, sowie des Chlornatriums* bestimmt und ganz analoge Regelmäfsigkeiten für erstere Salze gefunden, wie sie Kohlrausch (7) für die entsprechenden Haloïdverbindungen auffand. Die Leitungsfähigkeit wird mit wachsendem Salzgehalt stetig vermehrt oder vermindert. Die schwerlöslichen Sulfate von Kalium und Natrium nehmen mit wachsendem Salzgehalt an Leitungsfähigkeit langsam zu; beim leichtlöslichen Ammoniumsalz scheint sie sich einem Maximum zu nähern; die schwefels. Magnesia erreicht ein solches für den Gehalt von 16 Proc. Salz. Saures schwefels. Kali verhält sich weniger regelmäfsig. Folgendes ist die Reihenfolge der Leitungsfähigkeiten :

$(NH_4)_2SO_4$, $KHSO_4$, K_2SO_4, Na_2SO_4, $MgSO_4$.

W. E. Ayrton und J. Perry (8) haben bewiesen, dafs

Beschränkung der Analogie hätte allerdings in dem Bericht deutlicher ausgesprochen werden sollen. *Zz.* — (1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **75**, 620. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. **23**, 250, 565; im Ausz. Ann. Phys. **160**, 425. — (3) JB. f. 1875, 140; f. 1876, 118. — (4) Ann. Phys. [2] **1**, 510. — (5) JB. f. 1874, 138; f. 1876, 115. — (6) Ann. Phys. [2] **1**, 499. — (7) JB. f. 1876, 118. — (8) Phil. Mag. [5] **4**, 114; Chem. News **35**, 229; Ann. Phys. Beibl. **1**, 420; Fortsetzung Chem. News **36**, 212.

die *elektrische Leitungsfähigkeit des Wassers im festen und flüssigen Zustand* von — 10° bis + 10° stetig wächst und zwar sehr stark, namentlich durch den Nullpunkt. Das specifische Inductionsvermögen ändert sich von — 9,5° bis — 2,5° sehr wenig, dann aber sehr stark bis + 5°.

J. H. Gladstone und A. Tribe (1) haben die *elektrische Leitungsfähigkeit einiger organischen Verbindungen* bei Anwendung eines Stroms von 100 Grove'schen Bechern zwischen zwei Platindrahtelektroden von 1 mm Abstand untersucht. Sie fanden Jodäthyl, Bromäthyl, Chloroform, Aethylacetat, Brompropylen, Jodamyl und Jodisobutyl nicht leitend. Alkohol gab eine Ablenkung des Galvanometers, Bewegung in der Flüssigkeit war bemerkbar und diese erwärmte sich unter wachsender Ablenkung allmählich bis zum Siedepunkt. An der negativen Elektrode schien etwas Gas abgeschieden zu werden. Mischungen von gleichen Theilen Alkohol und einem der genannten Nichtleiter zeigten sich besser leitend als reiner Alkohol und boten die Erscheinung kreisender Bewegung und Erhitzung in stärkerem Maſse dar (2).

H. Herwig (3) hat festgestellt, daſs der *Widerstand von Flüssigkeiten unter hohem Druck* (bis zu 18 atm) sich nicht ändert. Die Versuche betrafen drei dünne wässerige Lösungen von Kupfersulfat, drei eben solche von Silbernitrat und destillirtes Wasser.

A. W. Reinold und A. W. Rücker (4) haben die *Dicke und den galvanischen Widerstand von Seifenblasen* bestimmt. Die Seifenflüssigkeit wurde durch Lösen von 1 Thl. öls. Natron in 40 Thl. Wasser, dem zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit 0,03 salpeters. Kali zugesetzt war, und Zusatz von 2,2 Vol. Price'sches Glycerin zu 3 Vol. dieser Flüssigkeit hergestellt. Sie hatte den mittleren Brechungsindex 1,395 und den specifischen Widerstand = 222 Ohm. Die Lamelle wurde als Cylin-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 2. — (2) Vgl. auch Bleekrode, JB. f. 1876, 118. — (3) Ann. Phys. **160**, 110. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 334; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **1**, 684.

dermantel zwischen zwei Platinringen von gleichem Durchmesser hergestellt. Die Dicke, durch Beobachtung der Newton'schen Farben gemessen, wuchs nach unten in Folge des durch die Schwere bedingten Ablaufens der Flüssigkeitstheilchen. Das am oberen Ring anliegende Stück des Cylindermantels zeigte das centrale Schwarz der Newton'schen Ringe, war von verschiedener Höhe (bis 12 mm), aber sehr nahe gleichförmiger und von der Dicke der angrenzenden Theile der Lamelle unabhängiger Dicke. Indem der galvanische Widerstand desselben gemessen wurde, ergab sich unter der Voraussetzung der Richtigkeit des Ohm'schen Gesetzes für so dünne Lamellen eine Dicke von zwölf Milliontel Millimeter.

O. Grotrian (1) hat den *Zusammenhang zwischen der Viscosität und dem galvanischen Leitungsvermögen* verschiedener Flüssigkeiten durch weitere (2) Beobachtungen festgestellt.

J. A. Fleming (3) hat auf verschiedene Weise nachgewiesen, daſs auch *in Elektrolyten magneto-elektrische Inductionsströme* erregt werden können, die z. B. in verdünnter Schwefelsäure beträchtliche Intensität annehmen und starke Polarisation erzeugen können.

E. Hoppe (4) hat den *Leitungswiderstand verschiedener Flammen* bestimmt. Er fand im Allgemeinen, daſs die Flamme um so besser leitet, je heiſser sie ist, und daſs die Leitungsfähigkeit der Wasserstoffflamme durch eingebrachte Alkalien stark erhöht wird. Folgendes ist die Reihenfolge der wachsenden Widerstände : H + Ka; Bunsenbrenner, volle Flamme; H + Ba; H + Na; Stearin (Mitte); H + Sr; H + LiCl; Bunsenbrenner, halbe Flamme; H + Tl; H + $CuCl_2$; H, volle Flamme; H, mittlere Flamme; H, kleine Flamme; Argand'sche Lampe. — Bei vorsichtiger Vermeidung secundärer Ströme und Anwendung von drei und vier Bunsen'schen Elementen

(1) Ann. Phys. **160**, 238. — (2) JB. f. 1876, 119. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 40; Phil. Mag. [5] **4**, 143; Ann. Phys. Beibl. **1**, 413. — (4) Ann. Phys. [2] **1**, 83.

glaubt Hoppe das Ohm'sche Gesetz auch für Gase als richtig ansehen zu dürfen.

H. Herwig (1) hat den Nachweis zu führen versucht, dafs die positive *Unipolarität der Flammenleitung* eine secundäre Erscheinung sei, erzeugt durch das Auftreten von freier negativer Elektricität in den heifsesten Theilen der Flamme selbst, so dafs die Erscheinungen an Flammen keine Ausnahme bilden würden von der bei vielen Gelegenheiten festgestellten Thatsache, dafs die an Körpertheilchen gebundene negative Elektricität an Unterbrechungsstellen einer Leitung leichter austritt, als die positive.

A. Thénard (2) und Gramme (3) haben praktisch den *Einflufs der Anordnung der Zersetzungszellen auf die Elektrolyse* mittelst der Gramme'schen Maschine untersucht. Die Resultate stehen im Einklang mit dem Ohm'schen Gesetz und den Inductionsgesetzen.

A. Tribe (4) hat im Anschlufs an Seine vorjährige Mittheilung (5) gezeigt, welche *Vertheilung der Bestandtheile eines Elektrolyts* auf einem zwischen die Elektroden gebrachten isolirten Leiter stattfindet.

W. Beetz (6) bringt über den *elektrochemischen Vorgang an einer Aluminiumanode* in verdünnter Schwefelsäure einen Nachtrag zu einer früheren Mittheilung (7) und beseitigt darin einige früher gebliebene Zweifel am Zutreffen des elektrolytischen Grundgesetzes in diesem Fall. Er bleibt bei der Ansicht, dafs der widerstandleistende Ueberzug, womit sich die Anode bedeckt, ein Oxyd der Thonerde sei.

Derselbe (8) bemerkt, dafs die Beobachtung Elsaesser's über die *elektrische Wasserstoffentwicklung an einer Magnesiumanode* (9) schon von Ihm gefunden und beobachtet worden sei (10).

(1) Ann. Phys. [2] **1**, 516; vgl. auch Ann. Phys. **159**, 568. — (2) Compt. rend. **84**, 706; Ann. Phys. Beibl. **1**, 422. — (3) Compt. rend. **84**, 1386; Ann. Phys. Beibl. **1**, 422. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 222. — (5) JB. f. 1876, 126. — (6) Ann. Phys. [2] **2**, 94. — (7) JB. f. 1875, 99. — (8) Ber. 1877, 118. — (9) JB. f. 1876, 128. — (10) JB. f. 1866, 172.

A. Guerout (1) hat gefunden, dafs die *Elektrolyse der schwefligen Säure* in wässeriger Lösung der eines Salzes gleicht, indem Sauerstoff und Säure sich zum positiven Pol begeben, Wasserstoff dagegen am negativen Pol die schweflige Säure in hydroschweflige Säure H_2SO_2 reducirt, welche bei Anwendung eines schwachen Stroms (z. B. eines Bichromatelements) sichtbar abgeschieden wird, aber nach einiger Zeit, bei stärkeren Strömen sogleich, zersetzt wird und Schwefel ausscheidet.

S. Kowalewsky (2) hat angegeben, dafs bei der *Elektrolyse einer wässerigen Kupfervitriollösung* an der Kathode Wasser, an der Anode Kupfersulfat, welches diese Elektrode nach einiger Zeit mit Krystallen überdeckt, abgeschieden werden. Er erklärt diefs durch die Annahme, dafs nicht das wasserfreie Salz, sondern ein Hydrat elektrolysirt werde.

E. Reboul und E. Bourgoin (3) haben gefunden, dafs sich die aus Weinsäure erhaltene *Brenzweinsäure* in concentrirter wässeriger Lösung nach folgendem Schema *elektrolysirt* :

$$C_5H_8O_4 = [C_5H_6O_3 + O] + H_2.$$

Der erstere am positiven Pol ausgeschiedene Bestandtheil giebt weiter mit Wasser :

$$C_5H_6O_3 + H_2O = C_5H_8O_4.$$

Die neutrale concentrirte Lösung des brenzweins. Kalis allein, oder mit wachsendem Zusatz von Kalihydrat, gab bei der Elektrolyse am positiven Pol stets zuletzt das saure brenzweins. Salz und Entwicklung von Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Propylen konnte nie erhalten werden.

F. Goppelsroeder (4) hat Seine *elektrochemischen Studien über die Benzolderivate* (5) jetzt im Zusammenhang veröffentlicht.

(1) Compt. rend. **85**, 225; Ann. Phys. Beibl. **1**, 523, woselbst der Name Gueroult gedruckt ist. — (2) Ber. 1877, 418; Bull. soc. chim. [2] **27**, 555 (Corresp.). — (3) Compt. rend. **84**, 1231; Bull. soc. chim. [2] **27**, 545; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **1**, 419. — (4) Dingl. pol. J. **221**, 81; **223**, 317, 634; **224**, 92, 209. — (5) JB. f. 1875, 102; f. 1876, 129.

W. Hellesen (1) macht auf eigenthümliche Rufsvegetationen aufmerksam, welche entstehen, wenn die beiden Poldrähte einer starken Säule in eine rufsende Flamme gebracht werden, die indessen schon bekannt sind (2).

F. Schidlowsky (3) hat unter dem Mikroskop *baumartige Krystallbildungen an der Kathode* beobachtet, wenn die 1/4 mm entfernten Elektroden aus Blättchen von Blei, Silber, Zink, Zinn, Kupfer, Eisen bestanden und mit destillirtem Wasser benetzt waren. Die Vegetation hat bei jedem Metall ihren besonderen Habitus und ist stets der Anode zugewandt. Gold und Platin zeigen sie nicht.

E. J. Mills (4) beschreibt unter dem Namen *Elektrostriction* die Erscheinung, dafs auf geschlossenen Oberflächen elektrolytisch niedergeschlagene Metallüberzüge einen Druck, in einigen Fällen einen Zug gegen ihre Unterlage ausüben; ganz ähnlich wie sich abkühlende schalenförmige Körper. Kupfer, Silber, Eisen und Nickel ziehen sich zusammen, Zink und Cadmium dehnen sich aus. Die Maximaldrucke, die zu erreichen waren, sind in Atmosphären ausgedrückt bei Zn — 6,2; Cd —2,3; Fe + 18,2; Ni 19,2; Ag 66,4; Cu 74 bis 108,5 atm.

L. Denayrouze und P. Jabloschkoff (5) haben die *Theilbarkeit des elektrischen Lichtes* erfunden. Nachdem Jabloschkoff schon früher (6) bemerkt hatte, dafs beim gewöhnlichen elektrischen Kohlenlicht die künstliche Regulirung beseitigt werden kann, wenn man beide Kohlencylinder parallel neben einander stellt und den Zwischenraum mit Sand, Glaspulver oder dergl. ausfüllt, welches am oberen Ende glühend wird, abschmilzt und dadurch immer neue Stellen der Kohle frei macht und dafs man mehrere solche Lichter in einem Stromkreise anbringen

(1) Chem. News **35**, 72; Compt. rend. **84**, 85; am ersteren Ort A. Hellisen gedruckt; Ann. Phys. Beibl. **1**, 126. — (2) Wiedemann, Galvanismus **1**, 659. — (3) Ann. Phys. Beibl. **1**, 296 aus d. Journ. d. phys. Ges. in Petersburg **9**, 50. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 504. — (5) Compt. rend. **84**, 750; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **1**, 295. — (6) Compt. rend. **83**, 813; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **1**, 54.

kann, hat Er in der Fabrik von Denayrouze jetzt gezeigt, dafs die Kohle ganz wegfallen kann, wenn man nicht sehr starken Lichtes bedarf. Wenn in den Stromkreis an mehreren Stellen Kaolinplättchen eingeschaltet werden, so werden dieselben, indem der Funken darüber hinstreicht, ins Glühen versetzt und geben ein äufserst mildes Licht, das auf die Stärke von 1 bis 15 Gasflammen regulirt werden kann. In einer Stunde wird eine Dicke von etwa 1 mm der Kaolinplatte verbraucht.

Auch G. Planté (1) hat das *elektrische Kiesellicht* hervorgebracht, indem Er den einen Poldraht Seiner Polarisationsbatterie (2) gegen die innere Wand eines mit einer Salzlösung gefüllten Glasgefäfses, oder ins Innere einer engen Glasröhre führte. Bei Kochsalzlösung sind 250 bis 300, bei Salpeterlösung 60 Polarisationselemente (= 90 Bunsen) erforderlich. Er gab dem Licht obigen Namen, weil sein Spectrum keine Kalium- oder Calciumlinien giebt, aber auch auf reinen Quarzflächen hervorgebracht werden kann.

A. Wüllner (3) hat über die *elektrische Influenz auf nichtleitende Körper* eine lehrreiche Untersuchung veröffentlicht, aus der hier nur folgende Werthbestimmungen von Diëlektricitätsconstanten mitgetheilt werden: Paraffin = 1,96; Ebonit = 2,56; Schwefel = 2,88 bis 3,21; Schellack = 2,95 bis 3,73; Glas = 6,10.

J. Hopkinson (4) hat die *elektrostatische Capacität von 4 Sorten Flintglas* untersucht. Folgendes sind die Resultate:

	Dichte	Elektrische Capacität	Verhältnifs	Brechungsindex f. D
Sehr leichtes Flintglas	2,87	6,57	2,29	1,541
Leichtes Flintglas	3,2	6,85	2,14	1,574
Schweres Flintglas	3,66	7,4	2,02	1,622
Doppelextraschweres Flintglas .	4,5	10,1	2,25	1,710.

Die Wurzeln aus den Capacitäten (Diëlektricitätsconstanten) sind hier nicht gleich den Brechungsindices, wie es nach Maxwell's Lichttheorie sein müfste.

(1) Compt. rend. **84**, 914; vgl. auch daselbst **83**, 221. — (2) JB. f. 1876, 113. — (3) Ann. Phys. [2] **1**, 247, 361. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 298; Ann. Phys. Beibl. **1**, 565.

Berthelot (1) beschreibt einige *Apparate zur Anwendung der elektrischen Ueberströmung* auf Gase, und theilt Resultate ihrer Anwendung mit (2), die an einer späteren Stelle zu besprechen sind.

H. Herwig (3) hat die *Bewegungserscheinungen an elektrisirtem Quecksilber* in Glasgefäfsen weiter (4) verfolgt. Starke elektrische Ladungen vermindern die Quecksilbercohäsion mehr als die Adhäsion an den Glaswänden und verkleinern demnach die Capillardepression. Der Austritt positiver Elektricität aus stark geladenem Quecksilber in die Luft bewirkt Oxydation des ersteren, insbesondere auch durch hygroskopisch haftendes Wasser. Der Austritt negativer Elektricität kann desoxydirend wirken. Durch den Uebertritt starker, namentlich positiver elektrischer Ladungen auf Glas wird dieses zersetzt. Aus stark geladenen Conductoren tritt die negative Elektricität bei kleinerem Potential aus, als die positive. Elektrische Ladungen, und zwar vorwiegend positive, von Quecksilberoberflächen streben eine Verdampfung des Quecksilbers an.

A. W. Wright (5) hat die *Erzeugung durchsichtiger Metallbeschläge durch elektrische Entladungen in evacuirten Röhren* studirt. Solche entstehen, wenn die betreffenden Metalle in feinen Blättchen (Blattgold, Zinnfolie u. s. w.) um die Elektroden gewickelt, oder noch besser Elektroden aus Drähten des betreffenden Metalls von $^1/_4$ bis $^1/_8$ mm Dicke angewandt werden. Die Metallüberzüge entstehen auf den Wänden des 4 bis 5 mm weiten Rohrs nur wenige Millimeter weiter als diese Elektroden ihre Axen bilden. Sie bilden vorzügliche Spiegel und können von jedem Grad der Durchsichtigkeit hergestellt werden. Bei den oxydirbaren Metallen ist völliger Ausschlufs des Sauerstoffs, also Füllung des Rohrs mit Wasserstoff nöthig. Der Druck darf 1 bis 2 mm betragen. Es wurden solche Spiegel erhalten mit folgenden Metallen : *Gold* war im durchgehenden Licht zuerst röthlich-violett, bei zunehmender Dicke blau, blaugrün, endlich

(1) Ann. chim. phys. [5] **10**, 75; **12**, 468. — (2) Compt. rend. **85**, 173; Ann. chim. phys. [5] **12**, 453. — (3) Ann. Phys. [2] **1**, 73. — (4) JB. f. 1876, 109. — (5) Sill. Am. J. [3] **13**, 49; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **1**, 203.

glänzendgrün mit einem Stich ins Blau und mit vollem Goldglanz im reflectirten Licht. *Silber* gab eben so schöne Spiegel, die tiefblaues Licht durchliefsen. *Kupfer* gab glänzende Spiegel und liefs mattgrünes Licht durch; es ist schwieriger zu verflüchtigen als Gold und Silber. *Wismuth* giebt hingegen leicht graublau durchsichtige Spiegel. *Platin* ist in engen Röhren vergleichsweise leicht abzulagern und ist in sehr dünnen Schichten bläulichgrau durchscheinend. *Palladium* giebt rauchigbraun durchsichtige Schichten. *Blei* desgleichen mit Stich ins Olivengrüne, ist sehr durchsichtig, aber nur mattglänzend. *Zink* und *Cadmium* geben weifse silberglänzende Spiegel, graublau im durchgelassenen Licht. *Aluminium* ist erst durch 6 Grove'sche Elemente zu verflüchtigen, der unvollkommene Spiegel liefs braunes Licht durch; *Magnesium* ist noch schwerer zu verflüchtigen, giebt aber einen glänzenden Spiegel, gräulichblau im durchgehenden Licht. *Zinn* gab keine sehr guten Resultate, weil es zu leicht schmilzt; es gab aber silberglänzende Stellen, sepiabraun im durchgehenden Licht. *Eisen* gab sehr schöne und vollkommene und sehr durchsichtige Spiegel. Das durchgehende Licht hatte Neutraltinte mit einem leichten Stich ins Braune. Sind Spuren von Sauerstoff vorhanden, so war das durchgehende Licht braun bis dunkelorange. — Metalle, die nicht leicht in Drahtform zu erhalten sind, wurden in einem durch ein seitlich aufgesprengtes Glasröhrchen gebildeten Troge in Pulverform als Elektroden benutzt. *Nickel* und *Kobalt* gaben auf diese Weise minder vollkommene, grau oder bräunlichgrau durchscheinende Spiegel. *Tellur*spiegel lassen dunkelviolettes Licht durch. Auch natürliches *Magneteisen* wurde verflüchtigt und gab, wie es schien, ohne Zersetzung, aber etwas schwierig, einen schwach glänzenden Belag, der graubraunes Licht durchliefs. — Die Gold-, Silber-, Eisen-, Zink- und Cadmiumspiegel polarisiren das durchgehende Licht stark und mit dem Einfallswinkel zunehmend. — In einer zweiten Arbeit (1) hat derselbe Autor die Herstellung ebener

(1) Sill. Am. J. [3] **14**, 169; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **1**, 690.

Spiegel nach obiger Methode unternommen und empfiehlt zu optischen Zwecken namentlich die so erzeugten Platinspiegel. — Die Eisenspiegel sind äufserst hart, an der Luft kaum oxydirbar, durch Salpetersäure kaum und durch Königswasser nicht schneller als Platin auflösbar. — Die Metalle können auch auf Metallplatten, z. B. eine Platinschicht über einer Silberschicht niedergeschlagen werden. Da das durch Platin und das durch Silber gehende Licht zimlich complementär gefärbt sind, so kann durch Uebereinanderlagerung eine Schicht erzeugt werden, die farbloses Licht durchläfst.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

A. L. Holz (1) hat Seine Untersuchungen über die *Magnetisirung von Eisen und Stahl* fortgesetzt (2). Folgendes ist die gedrängte Zusammenstellung der Ergebnisse : 1) Die Unregelmäfsigkeit des Verlaufs einer Magnetisirungsfunction in Bezug auf den temporären Magnetismus findet am stärksten beim harten Stahl statt; bei allen ausgeglühten Eisen- und Stahlsorten verläuft sie regelmäfsiger. Die permanenten magnetischen Momente verlaufen überall fast regelmäfsig. 2) Die Curven für den permanenten Magnetismus vor dem Glühen zeigen für schwache magnetisirende Kräfte eine charakteristische Einbiegung, welche nach dem Glühen schwächer und im weichsten Eisen kaum wahrnehmbar ist. 3) Die Wechselwirkung des temporären und permanenten Magnetismus im Eisen- oder Stahlstab wird durch eine Veränderung des krystallinischen Gefüges erzeugt. 4) Die Differenz des temporären Magnetismus zweier Eisenstäbe von gleicher Form und Gröfse, aber verschiedenem krystallinischem Gefüge, ist gleich der Differenz der magnetischen Reibungsgröfse. 4) Nach starkem Ausglühen des Eisens oder Stahls nach

(1) Ann. Phys. Ergänzungsbd. 8, 353. — (2) JB. f. 1874, 144; f. 1875, 114.

erfolgter Maximalmagnetisirung erreicht der permanente Magnetismus nicht seine vorherige Gröfse. Es scheint diefs abzuhängen von der Verkleinerung gewisser Krystallräume in Folge des Ausglühens, denn hierdurch wird die früher erreichte Beweglichkeit vermindert. 6) Die Gröfse der oben erwähnten Einbiegungen hängt von der Gröfse des magnetischen Reibungswiderstandes ab. 7) Die Maxima der permanenten Magnetisirung werden stets innerhalb der Gröfsen magnetisirender Kräfte erreicht, welche die Maxima der temporären Magnetisirung erzeugen, und zwar für weiche Eisen- und Stahlqualitäten früher als für harte. — Der Verfasser glaubt hierauf folgende Hypothese begründen zu können : Die Coërcitivkraft wird mit der Ausdehnung der gebundenen Krystallflächen oder mit Erweiterung des Inneren der Moleküle, wo die elektrische Verschiebung erzeugt wird, verringert, wobei die Centrifugalkraft der Rotationsbewegungen der Aetheratome nach Entfernung der äufseren einwirkenden Kraft kleiner wird, und zwar in dem Mafse wie die Räume sich vermindern, durch welche hindurch die Fortpflanzung der Rotation der Wirbel stattfindet. Durch die Centrifugalkraft dieser letzteren wird eine Deformation der magnetisirten Masse erzeugt.

W. Hankel (1) hat den *Magnetismus des Nickels und Kobalts* an grofsen, sehr sorgfältig rein und blasenfrei von Winkler in Freiberg hergestellten parallelepipedischen Stücken von 780 g bez. 569 g Gewicht, unter dem Einflufs verschiedener Stromstärken bestimmt. Der erregte Magnetismus im Nickel ist bei kleineren Stromstärken dem des Eisens fast gleich und weicht erst bei gröfseren in zunehmendem Mafse davon ab. Kobalt dagegen hatte schon bei kleineren Stromstärken nur etwa den halben Magnetismus des Eisens und bei gröfseren einen immer geringer werdenden Bruchtheil. Die Coërcitivkraft bei Eisen und Nickel ist fast = 0, bei Kobalt hingegen zeigte sich ein kleiner permanenter Magnetismus.

(1) Ann. Phys. [2] 1, 285.

J. M. Gaugain (1) hat den *Einflufs der Wärme auf die Magnetisirung* untersucht und an Stahlstäben von Allevard das Resultat von Favé (2) bestätigt gefunden, dafs beim Wiedererhitzen eines ursprünglich bei hoher Temperatur (400°) magnetisirten, dann aber abgekühlten und dadurch nur schwach magnetisch verbliebenen Stabs der Magnetismus wieder steigt. Sheffieldstahl bei Rothgluth magnetisirt verlor beim Abkühlen den Magnetismus nicht nur ganz, sondern kehrte ihn sogar um. Beim Wiedererhitzen verschwindet der entgegengesetzte Magnetismus und der frühere tritt wieder auf. Gaugain glaubt, dies durch die vorläufig ganz willkürliche Annahme erklären zu können, dafs bei hoher Temperatur die inneren Schichten normal, die äufseren Schichten des Stabs entgegengesetzt magnetisirt werden und dafs beide Magnetismen mit der Temperatursteigerung geschwächt werden. Ist bei niederer Temperatur der der äufseren Schichten vorherrschend, so wird er bei Wiedererhitzung zuerst stärker geschwächt und der der inneren Schichten wird vorherrschend.

G. Wiedemann (3) hat Seine älteren (4) und neue Forschungen über das *magnetische Verhalten der chemischen Verbindungen* zusammengestellt. Neu untersucht sind die Hydrate der Superoxyde von Mangan, Kobalt und Nickel. Sie haben nur einen sehr schwachen Magnetismus; das Chromsuperoxyd CrO_2 dagegen zeigt sich durch sein stark magnetisches Verhalten als salzartige Verbindung von Chromsäure mit Chromoxyd. — Chromalaunlösung hat im violetten und in dem durch Erhitzen erzeugten grünen Zustand den gleichen Magnetismus; die Aenderung der Farbe kann also nicht von einer etwaigen Abscheidung von colloïdem Chromoxyd herrühren, welches viel schwächer magnetisch sein würde. Die Verschiedenheit des magnetischen Verhaltens der Kobalt- und Kobaltiaksalze wurde

(1) Compt. rend. 85, 219; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 1, 525. — (2) JB. f. 1876, 135. — (3) Leipziger Programm vom 1. November 1876; Phil. Mag. [5] 4, 161, 276. — (4) JB. f. 1865, 97; f. 1868, 102; f. 1874, 100.

an einer grofsen Reihe von Salzen weiter verfolgt. — Im Chromammonchlorid zeigte das Chrom das gleiche Verhalten, wie in den Chromoxydsalzen; jenes ist also zu schreiben Cr_2Cl_6, $8NH_3$, $2H_2O$. Die Dissociation von Eisensalzlösungen läfst sich mittelst des Magnetismus verfolgen. Wiedemann fand so, dafs die Dissociation von Eisenchloridlösungen langsam mit zunehmender Verdünnung fortschreitet; dafs dagegen in den Lösungen des neutralen schwefels. Eisenoxyds unabhängig von der Verdünnung $^1/_4$ des Salzes in colloïd gelöstes Eisenoxyd und Schwefelsäure dissociirt ist. Im Eisenammonalaun ist $^1/_4$ des schwefels. Eisenoxyds, unabhängig von dem schwefels. Ammon, dissociirt. In einer basischen Lösung von salpeters. Eisenoxyd waren 32 bis 36 Proc. des Eisens als colloïd gelöstes Oxyd vorhanden. In neutraler essigs. Eisenoxydlösung mit 0,182 g Eisen in 10 ccm befanden sich an 70 Proc. des Eisenoxyds colloïd gelöst, in neutraler weins. Eisenoxydlösung 57 Proc. des Salzes dissociirt.

P. Silow (1) hat eine Experimentaluntersuchung über *schwach magnetische Körper* angestellt und fand die Magnetisirungsconstante einer wässerigen *Eisenchloridlösung* (von der Dichte 1,475) $k = 0,0000815$.

R. Blondlot (2) hat den *Diamagnetismus des condensirten Wasserstoffs* untersucht. Er fand Palladium zwischen den Polen eines starken Elektromagnets ziemlich stark magnetisch, mit Wasserstoff beladen über unmagnetisch, nach dem Ausglühen wieder magnetisch, sodafs also der im Palladium condensirte Wasserstoff als diamagnetisch zu betrachten ist.

(1) Ann. Phys. [2] 1, 481. — (2) Compt. rend. 95, 68; Phil. Mag. [5] 4, 159; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 1, 684.

Optisch-chemische Untersuchungen.

P. Glan (1) beschreibt ein *Photometer*, welches die einzelnen verschiedenfarbigen Bestandtheile zweier Lichtquellen mit einander zu vergleichen gestattet.

Gouy (2) hat einen photometrischen Apparat zur Bestimmung der *Intensität farbiger Flammen* ersonnen, um damit die mittlere Intensität der Strahlen zu bestimmen, welche die hellen Linien der glühenden Gase bilden. Die auf 1 $^1/_2$ atm comprimirte Luft saugt zu diesem Zweck eine Lösung des Salzes der zu untersuchenden Substanz auf und zerstäubt sie, während gleichzeitig das Leuchtgas zutritt. Gouy hat bewiesen, dafs verschiedener Glanz der Linien nicht durch Vermehrung der Intensität der Strahlen von einer bestimmten Wellenlänge, sondern durch die Verbreiterung des Streifens, also Auftreten von Strahlen benachbarter Wellenlängen bewirkt wird. Wenn die Dicke der Flamme sich um einen ächten Bruch m vermehrt, so vermehrt sich der Glanz um km, wo k eine für jede Substanz eigenthümliche Constante ist; für Na = 0,35, Li = 0,45, Ca und Sr = 0,9 bis 1,0. Bei Verminderung der Menge des zugeführten Leuchtgases erreicht der Glanz ein Maximum, ehe die Flamme aufhört reducirend auf einen Kupferdraht zu wirken und nimmt dann sehr rasch ab. Dies gilt für Li, Ca, Sr, Ba, beim K dagegen wächst der Glanz noch stark in dem Mafse, als die Flamme weniger reducirend wird, erreicht ein Maximum in dem Augenblick, wo sie aufhört diefs zu sein und nimmt weiterhin nur sehr langsam ab. Sind die zerstäubten Lösungen hinlänglich verdünnt, so ist es für die Intensität der Farben einerlei, welches Salz man anwendet, wenn nur dieselbe Menge Metall im Liter der Lösung enthalten ist. Ausnahmen hiervon bilden die Phosphate von Calcium und Strontium, welche sehr schwache Spectren geben, und der salpeters. Kalk, der schwächere Spectren giebt als seine übrigen Salze; ähnlich der salpeters. Strontian.

(1) Ann. Phys. [2] **1**, 351. — (2) Compt. rend. **83**, 269; **85**, 70; Phil. Mag. [5] **3**, 317; **4**, 156.

Die Benutzung einer Lösung von doppelter Concentration wirkt fast genau so wie eine Verdoppelung der Flammendicke.

J. J. Mackenzie (1) hat eben so wenig wie Gordon (2) die von Kerr (3) angeblich entdeckte neue Beziehung zwischen Licht und Elektricität bestätigt gefunden.

G. Govi (4) hat durch vielfache Versuche gezeigt, daſs *glühendes Eisen* bis zu einer Dicke von 0,4 mm *und Platin* bis zu einer Dicke von 0,05 *nicht durchsichtig* werden, wie P. Secchi (5) dieſs früher von Eisen berichtet hatte.

Br. Radziszewski (6) hat verschiedene *selbstleuchtende organische Verbindungen* untersucht. Er fand, daſs Hydrobenzamid wenig, Amarin stärker und Lophin stark phosphoresciren, wenn sie sich unter Erwärmen in einer alkoholischen Kalilösung unter Zutritt des Sauerstoffs der Luft äuſserst langsam zersetzen. Als Zersetzungsproduct des Lophins wurde nur Ammoniak und benzoësaures Kali gefunden. Der chemische Vorgang läſst sich durch die Gleichung darstellen : $C_{21}H_{16}N_2 + 4H_2O + O_2 = 3C_7H_6O_2 + 2NH_3$. In einer Mittheilung an die Pariser Academie (7) zählt der Autor noch folgende selbstleuchtende Verbindungen auf : Paraaldehyd, Metaaldehyd, Aldehydammoniak, Furfurin, Hydranisamid, Anisidin, Hydrocinnamid, Hydrocuminamid; lauter polymerisirte Aldehyde oder durch Einwirkung von Ammoniak auf Aldehyde entstanden. Es scheint sich also das Leuchten als begleitende Erscheinung der Oxydation der Aldehyde in alkoholischer Lösung zu ergeben. — Ferner (8) fand Derselbe auch Formaldehyd in alkoholischer Kalilösung leuchtend; sehr schwach auch den Traubenzucker. — Chevreul (9) deutet gelegentlich jener Mittheilung auf Seine aus dem Jahre 1824 stammende Arbeit über die gemeinsame Einwirkung von Sauerstoff und Alkalien auf organische Körper hin.

(1) Ann. Phys. [2] **2**, 356. — (2) JB. f. 1876, 147. — (3) JB. f. 1875, 120. — (4) Compt. rend. **85**, 699. — (5) Compt. rend. **64**, 778. — (6) Ber. 1877, 70. — (7) Compt. rend. **84**, 305. — (8) Ber. 1877, 321. — (9) Compt. rend. **84**, 328; Radziszewski's Anwort daselbst 656.

T. L. Phipson (1) erinnert gelegentlich der vorher besprochenen Arbeiten an Seine Entdeckung des *Noctilucins* (2).

E. Hagenbach (3) hat auf der Münchener Naturforscherversammlung über das *Aufleuchten*, *die Phosphorescenz und Fluorescenz des Flufsspaths* gesprochen. Das Spectrum der Fluorescenz ist continuirlich, das der Phosphorescenz zeigt 10, das des Aufleuchtens 9, in beiden Fällen verschiedene Streifen.

E. Lommel (3) hat ebenda eine gröfsere Arbeit über fluorescirende Substanzen vorgetragen, die er von Seinem früher (4) schon angegebenen Standpunkte behandelt; unter Widerspruch Hagenbach's, der an der durchgehenden Richtigkeit der Stokes'schen Regel festhält.

F. Kohlrausch (5) hat zur *Ermittelung von Lichtbrechungsverhältnissen durch Totalreflexion* das *Totalreflectometer* erdacht und damit folgende Brechungsindices bestimmt : Glasprisma, erste Fläche 1,5291, zweite Fläche 1,5288, im durchgehenden Licht bestimmt 1,5292; Flufsspath, derb, grau, 1,4324; Obsidian 1,4953; Achat 1,540. Die Temperatur bei diesen Messungen war 23° C. Ferner : Flufsspath, schwarz (bei 19°) 1,4342; Bernstein (21°) 1,532; chlors. Natron (22°) 1,5145; Kali-Alaun, natürl. (16°) 1,4561; Chromalaun, natürl. (22°) 1,481. — Bei folgenden optisch einaxigen Körpern sind, falls nichts Anderes angegeben, die Flächen senkrecht zur optischen Axe angeschliffen gewesen und der Brechungsindex ω des ordentlichen und ε des aufserordentlichen Strahls bestimmt; bei den zweiaxigen war die Fläche senkrecht zur ersten Mittellinie geschliffen und aufser den Brechungsindices α und γ ist noch der scheinbare Axenwinkel 2ε bestimmt und daraus der dritte Brechungsindex β berechnet worden :

(1) Compt. rend. **84**, 539. — (2) JB. f. 1872, 841; f. 1875, 884. — (3) Ber. 1877, 2282. — (4) JB. f. 1876, 140. — (5) Zeitschr. Kryst. **1**, 100 aus Verh. der physikalisch-med. Ges. zu Würzburg, n. F., **12**, Sitzung vom 23. Juni 1877.

Optisch-einaxige Körper:

	ω	ε	Temp.
Quarz *	1,5438	1,5580	23°
Quarz, natürlich, parallel	1,5436	1,5531	24
Amethyst	1,5440	1,5533	23
Citrinquarz, parallel	1,5444	1,5532	22
Derselbe parallel, Axe horizontal . . .	1,5445		22
Apophyllit	1,5343	1,5369	22
Blutlaugensalz, gelbes, natürlich	1,5752	1,5815	24
Essigs. Kalkkupfer, natürlich	1,436	1,478	23
Dasselbe, natürlich, parallel	1,435	1,478	25
Beryll, wasserhell, parallel	1,571	1,566	21
Beryll, desgl.	1,5725	1,5678	24
Beryll, grünbläulich, parallel	1,5804	1,5746	23
Derselbe, parallel, Axe horizontal . . .	1,5803		22
Beryll, wasserhell, natürlich, parallel . . .	1,573	1,568	23
Mejonit	1,5649	1,5454	22
Derselbe	1,5657	1,5459	19
Mellit	1,5415	1,5154	21
Schwarzer Glimmer, natürlich		1,586	23
Natronsalpeter	1,5842	1,3346	22
Natronsalpeter, natürliche Spaltfläche . .	1,5854	1,3369	23
Schwefels. Nickel, natürlich	1,5099	1,4860	24
Unterschwefels. Ammonchlornatrium . .	1,5546	1,5352	23.

Optisch-zweiaxige Körper:

	α	β	γ	Temp.	2 E
Gyps	1,5280	1,5206	1,5183		93,7°
Gyps, natürlich gespalten .	1,5289	1,5216	1,5198	26°	
Weinsäure	1,6047	1,5355	1,4951	24	146,6
Citronensäure	1,5077	1,4975	1,4930	24	114,9
Adular von der Eifel . .	1,5253	1,5250	1,5206	21	41,6
Adular vom St. Gotthard .	1,5246	1,5230	1,5192	21	106,7
Glimmer, ostindischer, natürl.	1,5997	1,5941	1,5609	23	71,9
Aragonit			1,5301	22	
Kalisalpeter	1,5046	1,5031	1,3327	23	7,5
Bittersalz	1,4612	1,4553	1,4324	21	78,6
Borax	1,4712	1,4681	1,4463	23	59,0
Kupfervitriol	1,5433	1,5368	1,5140	23	93,1
Zucker	1,5698	1,5643	1,5362	24	78,5.

J. Hopkinson (1) macht Messungen der *Brechungsindices einer Reihe von optischen Gläsern* für die hauptsächlichsten Fraunhofer'schen Linien bekannt.

E. Sarasin (2) theilt eine Tabelle der ordentlichen und außerordentlichen *Brechungsindices des Quarzes* für verschiedene Wellenlängen bis ins Ultraviolett hinein mit.

E. Bertrand (3) beschreibt eine Vorrichtung zur *Bestimmung der Schwingungsrichtung doppeltbrechender Krystalle* im Mikroskop.

A. Schrauf (4) stellt Betrachtungen über *optische Symmetrieverhältnisse von Krystallen* mit besonderer Rücksicht auf den *Brookit* an, den Er krystallographisch für monoklin erklärt (5), während die optischen Verhältnisse auf Einaxigkeit hindeuten, indem die Mittellinie mit der Normale auf die Fläche (100) zusammenfällt. Es gehört dieser Körper zu einer Gruppe von monosymmetrischen Krystallen, welche die Symmetrieverhältnisse des rhombischen Systems in optischer Beziehung nachahmen; wie es umgekehrt andere giebt, die sich in optischer Beziehung minder symmetrisch verhalten als in krystallographischer.

N. S. Maskelyne (6) hat in der chemischen Gesellschaft zu London einen Vortrag über die *Unterscheidung der Krystalle nach ihren optischen Eigenschaften* gehalten.

Des Cloizeaux (7) hat das Quecksilberjodür, dessen Isomorphismus mit dem Jodid Er nachgewiesen (8), auch stark doppelbrechend, und zwar einaxig positiv, gefunden, während das Jodid negative Doppelbrechung, das Chlorür gleichfalls positive besitzen.

L. Calderon (9) hat die *optischen Constanten der Rohrzuckerkrystalle* bestimmt. Die drei Hauptbrechungscoëfficienten

(1) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 290; im Auss. Ann. Phys. Bleibl. **1**, 680. — (2) Compt. rend. **85**, 1230. — (3) Zeitschr. Kryst. **1**, 69. — (4) Zeitschr. Kryst. **1**, 274. — (5) Vgl. den Bericht über Mineralogie. — (6) Chem. News **35**, 152. — (7) Compt. rend. **84**, 1418. — (8) Siehe oben S. 18. — (9) Zeitschr. Kryst. **1**, 73.

α, β, γ und der Winkel der optischen Axen $2\,V$ sind für die Lithium-, Natrium- und Thalliumlinien folgende :

	α	β	γ	$2\,V$
Li	1,5379	1,5638	1,5693	47°56′
Na	1,5397	1,5667	1,5716	48°00′
Tl	1,5422	1,5685	1,5734	48°08′.

Die Dispersion der Mittellinien ist fast Null, die der optischen Axen schwach.

F. Becke (1) hat denselben Stoff untersucht und zunächst die Lage der Mittellinien an drei zur Symmetrieebene parallelen Platten bestimmt. Er fand für Natriumlicht den Winkel der Krystallaxe *c* gegen die kleinste optische Axe = 23°23′; dann für Natriumlicht und für Licht das durch rothes, bez. grünes monochromatisches Glas gegangen war folgende Tabelle :

	α	β	γ	$2\,V$
Roth	1,5351	1,5630	1,5679	47°42′30″
Gelb	1,5371	1,5653	1,5705	47°48′20″
Grün	1,5404	1,5687	1,5737	47°57′56″.

Die Dispersion der Mittellinie wurde am stumpfen Winkel zwischen Roth und Grün = 8′, am spitzen = 3,5′ erhalten.

A. Arzruni (2) hat den *Einfluſs der Temperatur auf die Brechungsexponenten der isomorphen Sulfate von Baryum, Strontium und Blei* (Baryt, Cölestin und Anglesit) bestimmt und folgende Ergebnisse erhalten. 1) Die 3 Hauptbrechungsexponenten dieser 3 Sulfate ändern sich unter dem Einfluſs der Temperatur verschieden, nehmen aber sämmtlich mit steigender Temperatur ab. 2) Diese Abnahme ist bei allen 3 Verbindungen eine analoge und erfolgt so, daſs der gröſste Brechungsexponent (γ) am stärksten, der mittelste (β) am wenigsten abnimmt. 3) Beim Anglesit wird mit steigender Temperatur die Brechkraft eine kleinere, während die Dispersion wächst. 4) Die Hauptaxenrichtungen der Ausdehnung durch die Wärme stehen in

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. **27**; Tschermak, Mineral. Mitth. **7**, 261. — (2) Zeitschr. Kryst. **1**, 165.

keiner directen Beziehung zu der Gröfse der optischen Elasticitätsaxen.

W. H. M. Christie (1) hat ein *Halbprismen-Spectroskop* erdacht, das bei gerader Durchsicht eine sehr bedeutende Dispersion giebt. Seine Theorie und Construction werden sehr ausführlich erörtert.

H. W. Vogel (2) beschreibt ein *Universalstativ für das Taschenspectroskop*, das von Franz Schmidt und Haensch in Berlin verfertigt wird.

H. Schellen (3) empfiehlt die trefflichen, von A. Hilger in London neu construirten *Taschenspectroskope*.

G. Hüfner (4) beschreibt ein neues *Spectrophotometer*, das sich auf das Princip der Abschwächung polarisirten Lichtes durch Drehung eines Nicols gründet. Theorie, Behandlung und Leistungsfähigkeit werden gründlich erörtert.

A. Cazin (5) theilt die Resultate Seiner fortgesetzten Beobachtungen (6) über das *Spectrum des elektrischen Funkens in comprimirten Gasen* mit. Seine Beobachtungen an Luft und Stickstoff führen zu dem Satz, dafs sich der elektrische Funken in einem Gas ganz analog verhält wie eine gewöhnliche Kohlenwasserstoffflamme, insofern in beiden gasförmige Moleküle vorhanden sind, die ein Linienspectrum, und feste oder flüssige, die ein continuirliches Spectrum hervorbringen. Durch Druckvermehrung wird die Zahl der letzteren vermehrt, die der ersteren vermindert. Durch Anwendung der Photographie hat Cazin eine erheblich genauere Untersuchung der Spectren ermöglicht (7). A. Wüllner (8) bemerkt hierzu, dafs der Uebergang aus dem Linienspectrum ins continuirliche jedenfalls auf zwei Weisen erfolgen könne : entweder durch Verbreiterung der Linien wie beim

(1) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 8. — (2) Ber. 1877, 1428. — (3) Ann. Phys. Beibl. **1**, 124. — (4) J. pr. Chem. [2] **16**, 290. — (5) Compt. rend. **84**, 1151; Phil. Mag. [5] **4**, 153; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **1**, 620. — (6) JB. f. 1876, 143. — (7) Vgl. Ann. Phys. Beibl. **1**, 287; aus Bull. soc. philomathique [7] **1**, 6. — (8) Compt. rend. **85**, 280; Ann. chim. phys. [5] **12**, 143; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **1**, 621.

Wasserstoff, oder durch selbständiges Erscheinen eines continuirlichen Grundes, auf dem die Linien nach und nach erblassen, wie es Cazin ausschliefslich beobachtet hat. Zur Erklärung des continuirlichen Spectrums hält Er die Emissionsgesetze für ausreichend, ohne dafs man die Losreifsung fester Moleküle anzunehmen brauche.

Van Monckhoven (1) ist dazu gelangt, *ultraviolette Gasspectren* zu photographiren.

S. Kern (2) hat das elektrische *Spectrum des Davyum's* untersucht, welches eine Reihe charakteristischer Linien in allen Theilen des sichtbaren Spectrums hat.

Gouy (3) hat bemerkt, dafs die durch zerstäubte Salzlösungen *gefärbten Flammen* in dem bläulichen Saum des inneren Konus ein anderes Spectrum zeigen, als im oberen Theil und dafs ersteres sich mehr dem elektrischen Lichtspectrum des betreffenden Metalls nähert. — Derselbe (4) hat ferner festgestellt, dafs in solchen Flammen die Chlorüre von Kupfer, Calcium u. a. völlig dissociirt sind und keine dem Salz eigenthümliche Streifen, sondern nur diejenigen des Metalls geben. Durch Zuführung von Salzsäure oder durch Abkühlung können in der Kupferchlorürflamme die dem Chlorür eigenthümlichen Linien hervorgerufen werden. Die Chlorüre von Strontium und Baryum werden nicht vollständig dissociirt. — Die Metallspectren verschwinden bei vermehrter Luftzufuhr ganz allmählich. Eine Flamme, die festes Kupferoxyd reducirt, kann solches Oxyd noch in Dampfform enthalten. — Das weitere Studium der Oberfläche des inneren Flammenkegels lehrte, dafs daselbst in einer dünnen Schicht die Temperatur viel höher als in der Flamme selbst ist. In 20 hintereinander gereihten Flämmchen konnte Gouy auch das Spectrum des Platinchlorürs in dieser Schicht beobachten. Es

(1) Ann. Phys. Beibl. **1**, 286 aus Bull. de l'Acad. de Bruxelles, Classe des sciences [2] **43**, 187. — (2) Chem. News **36**, 155; Compt. rend. **85**, 667. — (3) Compt. rend. **84**, 231; Phil. Mag. [5] **3**, 238; Chem. News **35**, 107. — (4) Compt. rend. **85**, 439.

besteht aus 16 zu zwei und zwei gruppirten Bändern von Roth bis ins Violett.

J. Moser (1) hat den Beweis zu führen versucht, dafs die *Spectren der chemischen Verbindungen* diesen eigenthümlich und von denen der Elemente verschieden sind. Er zeigt erst an Brom, Jod und Untersalpetersäure, dafs die Absorptionsspectren dieser Stoffe in Dampfform durch Veränderung der Masse sowohl, wie durch Aenderung der Temperatur ganz in derselben Weise geändert werden, wie ihre Emissionsspectren, sodafs also der Kirchhoff'sche Satz über das Emissions- und Absorptionsvermögen auch für den Fall, dafs eine Emission für das menschliche Auge nicht mehr wahrnehmbar ist, noch höchst wahrscheinlich gültig ist. Diese Gültigkeit vorausgesetzt folgt aus der Verschiedenheit der Absorptionsspectren verschiedener chemischer Körper auch die Verschiedenheit ihrer Emissionsspectren und die Ausnahmen bei Verflüchtigung derselben in der Flamme oder durch den elektrischen Strom rühren nur von Dissociation her. — Bei niederer Temperatur hat jeder Körper sein eigenthümliches Absorptionsspectrum und das scheinbare Vorkommen gleicher Spectren, wie bei salpetriger Säure und Untersalpetersäure, oder chloriger Säure und Unterchlorsäure, läfst sich auf die Nichtexistenz in Gasform je einer der beiden Verbindungen zurückführen (2).

H. Draper (3) hat *Sauerstoff in der Sonne* entdeckt und hält auch die Existenz des Stickstoffs darin für wahrscheinlich. Die Sauerstofflinien erscheinen als *helle* Linien, was Draper durch eine sehr grofse Dicke der glühenden Gasschicht erklären will, die den Effect der Photosphäre überwiege.

J. W. Clark (4) hat 26 *Blitzspectren* beobachtet, unter denen 11 die hellen Linien von Sauerstoff und Stickstoff (zeitweise schienen auch Wasserstofflinien aufzuleuchten), 8 conti-

(1) Ann. Phys. **160**, 177; Phil. Mag. [5] **4**, 444. — (2) Ann. Phys. [2] **2**, 139. — (3) Sill. Am. J. [3] **14**, 89; Compt. rend. **85**, 613. — (4) Chem. News **35**, 2.

nuirlich und 7 zu schwach waren, um deutlich beurtheilt zu werden.

E. Ketteler (1) hat eine mathematische *Theorie der Dispersion und Absorption des Lichtes* veröffentlicht und aus den Kundt'schen Beobachtungen am Cyanin (2) die Dispersionscurven und die Exstinctionscoëfficienten berechnet und durch Curven dargestellt (3).

J. Martenson (4) beschreibt eine an jedem Bunsen'schen Brenner leicht anzubringende *Gaslampe zur Umkehrung der Natriumlinien.*

C. Günther (5) giebt ein einfaches Verfahren an, diese Umkehrung ohne Spectroskop, nur mittelst einer stark zerstreuenden Prismencombination zu sehen.

W. Ackroyd (6) hat die Umkehrung dieser Linien beobachtet, indem Er das Spectroskop auf die Flamme richtete, die bei der Fabrikation von salpetrigsaurem Natron in dem Augenblick aufschlägt, wenn Kohlenstückchen in das geschmolzene salpeters. Natron geschüttet werden.

H. W. Vogel (7) hat die *Absorptionsspectren des Granats und Rubins* beschrieben. Ein rubinrother orientalischer Granat zeigte im Absorptionsspectrum einen Streifen im Grün $F^1/_2b$, einen schwächeren bei E und einen kräftigeren bei $D^1/_4E$. Bei einem bräunlichen böhmischen Granat waren die beiden ersteren Streifen zu einem zusammengeflossen. Ein sehr dunkler Pyrop verschluckte den brechbareren Theil des Spectrums gänzlich und liefs nur im Sonnenlicht den Streifen D hervortreten. — Rubin hat einen verwaschenen Absorptionsstreifen zwischen D und E mit Maximum bei $D^1/_3E$; falscher Rubin (Goldglas) einen ähnlichen minder verwaschenen auf $E^1/_3D$.

G. Govi (8) beschreibt eine Vorrichtung zur *Beobachtung*

(1) Ann. Phys. Ergänzungsbd. **8**, 444. — (2) JB. f. 1872, 135. — (3) Ann. Phys. **160**, 466; Ann. Phys. [2] **1**, 340. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. **16**, 737. — (5) Ann. Phys. [2] **2**, 477. — (6) Chem. News **36**, 164. — (7) Ber. 1877, 373; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **1**, 415. — (8) Compt. rend. **85**, 1046.

der Absorptionsverhältnisse von absorbirenden Lösungen (1). Er bringt dieselben in einem Hohlprisma mit horizontaler Kante vor den verticalen Spalt eines Spectroskops. Die Ablenkung der Strahlen wird durch ein umgekehrt aufgestelltes Prisma von einem geeigneten, nicht absorbirenden Stoff aufgehoben. Man erhält so die continuirlich in einander übergehenden Spectra von Lösungsschichten von der Dicke 0 an. Diese bilden Curven, die man aufzeichnen und zu quantitativen Bestimmungen verwerthen kann. Als zuverlässiger zur *quantitativen Spectralanalyse* empfiehlt indessen der Autor (2) Sein analysirendes Photometer (photomètre analyseur), welches dem Vierordt'schen Spectralphotometer (3) sehr ähnlich ist, von Govi indessen schon 1860 beschrieben worden ist (4). Zu erfolgreichem Gebrauch hält derselbe indessen die Vergleichung der Absorption in allen Theilen des Spectrums für nothwendig. Er stellt dem Instrument noch allgemeineren Nutzen in Aussicht, wenn erst einmal die Abhängigkeit der Spectren von Druck und Temperatur genauer bekannt seien.

W. Ackroyd (5) hat das *Absorptionsgesetz in gefärbten Stoffen*, welches zunächst nur für Lösungen aussagt, daſs eine gleiche Anzahl von Molekülen des Farbstoffs in einem geraden Prisma von 1 qcm Querschnitt, das in der Axenrichtung von einem Lichtstrahl durchlaufen wird, auch gleiche Absorption verursachen, einerlei welches die Länge des Prisma's ist, ausgedehnt auf dieselben Körper im festen Zustand. Er fand es an Platten von saurem chroms. Kali und Kupfervitriol, die mit ihren Lösungen verglichen wurden, sehr annähernd bestätigt. — Aus der Dicke verdünnter Lösungen verschiedener Substanzen, bei der gerade noch eine Absorption wahrnehmbar ist, berechnet Er nach obigem Gesetz die Dicke des festen Körpers, welche

(1) Govi verweist hierbei auf eine der Turiner Academie am 8. Mai 1864 gemachte und in der Notizia storica dei lavori etc. dell' Academia di Turino 1864 bis 1865 veröffentlichte Mittheilung. — (2) Compt. rend. **65**, 1100. — (3) JB. f. 1870, 171; f. 1871, 189. — (4) Compt. rend. **50**, 156. — (5) Chem. News **26**, 159.

nöthig wäre, um dieselbe minimale Absorption hervorzubringen. Es wird dabei allerdings das Gesetz auf Substanzen ausgedehnt, für die es noch keineswegs als gültig nachgewiesen ist. Er fand die nöthige Dicke ausgedrückt in Millimillimetern, d. h. Tausendstel Millimetern (1) : bei übermangans. Kali = 81, Methylanilinviolett = 63, Magentaroth = 47, Jodgrün = 480. — Hiervon macht der Verf. noch eine sehr gewagte Anwendung auf Gehaltsbestimmung absorbirender Lösungen.

V. v. Lang (2) hat die *Drehung der Polarisationsebene durch den Quarz* von Neuem bestimmt und bei 21° C. die Drehung einer Platte von 1 mm Dicke für die Linie C = 17,299°, D = 21,727°, F = 32,722° gefunden.

J. L. Soret und E. Sarasin (3) haben die *Drehung des Quarzes* noch für fernere ultraviolette Strahlen bestimmt (4), während P. Désains (5) dieselbe für die infrarothen Strahlen gemessen hat.

Thoré (6) beschreibt ein neues *Saccharimeter*.

H. Landolt (7) hat eine umfangreiche Arbeit über *optisches Drehungsvermögen* veröffentlicht. Sein Hauptzweck war, zu prüfen, ob und mit welcher Genauigkeit sich die specifische Drehung eines Körpers aus Lösungen desselben ableiten läßt. In dem allgemeinen Theil, der die Hälfte der Abhandlung bildet, findet man eine sehr vollständige Darlegung des ganzen Wissensgebietes von der Drehung der Polarisationsebene, historisch und kritisch beleuchtet. Der specielle Theil beginnt mit Beschreibung der Apparate und der Theorie der Methode und ihrer Fehler und giebt dann die Beobachtungen, deren Resultate bereits mitgetheilt worden sind (8). Folgende Schlüsse lassen sich aus denselben ziehen : 1) Die specifische Drehung der

(1) In der Abhandlung steht irrthümlich immer mm statt mmm. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **74**, 209. — (3) Compt. rend. **84**, 1362; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **2**, 107; Ann. Phys. Beibl. **1**, 396. — (4) JB. f. 1876, 148. — (5) Compt. rend. **84**, 1056; Ann. Phys. Beibl. **1**, 392. — (6) Ann. Phys. Beibl. **1**, 471 aus Mondes [2] **42**, 587. — (7) Ann. Chem. **189**, 241. — (8) JB. f. 1876, 158.

activen Körper erleidet bei steigender Verdünnung mit einer indifferenten Flüssigkeit nur stetige Veränderungen, im Sinne einer Vermehrung oder einer Verminderung. 2) Aus dem Drehungsvermögen einer Anzahl von Lösungen läfst sich dasjenige des reinen activen Körpers berechnen. 3) Bei dieser Berechnung erhält man unabhängig vom gewählten Lösungsmittel immer denselben Werth. 4) Um das specifische Drehungsvermögen fester Substanzen möglichst genau zu erhalten mufs man sehr concentrirte Lösungen derselben anwenden.

B. Tollens (1) hat das *specifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers* jetzt auch (2) in verschieden concentrirten Lösungen mit gröfster Sorgfalt bestimmt. Er stellt Seine Resultate durch zwei Interpolationsformeln dar, wovon die erste I für die Concentrationen $p = 0$ bis $p = 18$, die zweite II für die $p = 18$ bis $p = 69$ gilt (p ist die Anzahl der Gramme Zucker in 100 g Lösung) :

$$\text{I.} \quad [\alpha]_D = 66{,}8102 - 0{,}015\,558\,p - 0{,}000\,052\,462\,p^2;$$
$$\text{II.} \quad [\alpha]_D = 66{,}386 + 0{,}015\,035\,p - 0{,}000\,398\,6\,p^2.$$

Nach Landolt's Bezeichnung (3), wo $q = 100 - p$ ist, lauten die Formeln :

$$\text{Ia.} \quad [\alpha]_D = 64{,}7308 + 0{,}026\,045\,q - 0{,}000\,052\,462\,q^2;$$
$$\text{IIa.} \quad [\alpha]_D = 63{,}9035 + 0{,}064\,685\,q - 0{,}000\,398\,6\,q^2.$$

Die schwächste untersuchte Lösung hatte $p = 3{,}8$. Die specifischen Gewichte sind auf Wasser von $+ 4^0$ reducirt. Bei Reduction auf $17^1/_2{}^0$ ändern sich die Zahlen um nicht ganz eine Einheit in der dritten geltenden Ziffer. — Der Autor schlägt vor, als *conventionelle specifische Drehung* für die meisten circularpolarisirenden Körper die einer 10 proc. Lösung zu nehmen und für Natriumlicht dieselbe durch $[\alpha]^D_{10}$ zu bezeichnen. Für den Rohrzucker wäre dann :

$$[\alpha]^D_{10} = 66{,}65^0.$$

Geschmolzener wasserfreier Rohrzucker zeigte im festen Zustand das Drehungsvermögen 46,91°, im gelösten Zustand 48,00°.

(1) Ber. 1877, 1403. — (2) JB. f. 1876, 149. — (3) JB. f. 1876, 153.

M. Schmitz (1) hat auf Landolt's Veranlassung denselben Gegenstand behandelt und für die Temperatur 20° und die Gehalte an Wasser von $q = 35$ bis $q = 5$ folgende Formel erhalten :

$$[\alpha]_D = 64{,}156 + 0{,}051\,596\,q - 0{,}000\,280\,52\,q^2.$$

Nennt man c den Gehalt an Zucker in Grammen in 100 ccm der Lösung, so erhält man zwischen $c = 10$ und $c = 86$:

$$[\alpha]_D = 66{,}453 - 0{,}001\,286\,21\,c - 0{,}000\,117\,037\,c^2.$$

Für kleine Concentrationen $c = 2{,}5$ bis $27{,}6$ ist die Formel genügend :

$$[\alpha]_D = 66{,}541 - 0{,}008\,415\,82\,c.$$

H. Pellet (2) hat durch Versuche den *Einflufs des Zusatzes von Alkalien auf das Rotationsvermögen des Zuckers* festzustellen gesucht und gefunden, dafs derselbe in concentrirten Lösungen viel bedeutender ist, als in verdünnten. Folgende Tabelle zeigt an, wieviel Gramm Zucker in der Lösung von 17,3 bez. 5,4 Proc. Gehalt durch Zusatz von 1 g der in der ersten Columne aufgeführten Stoffe unwirksam gemacht werden :

	17,3 Proc. Lös.	5,4 Proc. Lös.
Kohlens. Natron	0,182	0,040
Phosphors. Natron (krystallisirt)	0,036	0,016
Caustisches Natron (NaO) . .	0,450	0,14
Ammoniak (NH_3)	0,085	0,073
Kohlens. Ammoniak (NH_3CO_2)	0,067	0,040
Kali (KO)	0,50	0,17
Kohlens. Kali	0,065	0,044
Kalk	1,00	0,9
Baryt	0,43	0,19.

G. Bouchardat (3) hat das Drehungsvermögen des *Mannits und seiner Derivate* weiter untersucht (4) und festgestellt, dafs auch die verschiedenen Aether des aus Glucose und Invertzucker erhaltenen Mannits in Essigsäure gelöst dasselbe Drehungsvermögen wie die gleichen Derivate des Mannits der Esche

(1) Ber. 1877, 1414. — (2) Bull. soc. chim. [2] 28, 250. — (3) Compt. rend. 84, 34. — (4) JB. f. 1875, 145.

besitzen. Das sechsfach-essigsaure Derivat des Glucosemannits hat überdiefs mit dem des normalen Aethers dieselbe Krystallform, ist nämlich rhombisch mit dem Säulenwinkel 75°40′ beim Derivat des Mannits der Esche, 73°45′ bei dem von der Glucose, dem Winkel 78°40 (bez. 78°30′) zwischen den Domenflächen (012) und 112°2′ (bez. 112°10′) zwischen Säule und Doma. Die Ebene der optischen Axen liegt in beiden Fällen in der Winkelhalbirungsebene der spitzen Domenkante. — Auch der aus der β-Glucose des Milchzuckers erhaltene Mannit scheint sich identisch zu verhalten. Bouchardat kann der Meinung von Müntz und Aubin (1) nicht beistimmen, wonach der Mannit erst durch Zusatz anderer Körper activ werde, sondern hält ihn für schwach linksdrehend, mit einem Rotationsvermögen von etwa $-0{,}15°$.

Berthelot (2) hat das *Drehungsvermögen des Metastyrolens* bestimmt, das sich aus dem früher (3) untersuchten Styrolen $C_{16}H_8$ entweder langsam unter gewöhnlicher Temperatur, oder rascher bei Temperaturerhöhung als polymere Verbindung bildet. Die hornartige, selten genügend durchsichtig zu erhaltende Substanz gab ein Rotationsvermögen für Natriumlicht von $-2{,}2°$. Berthelot hält dafür, dafs die Existenz der Rotation in einem so einfach zusammengesetzten Körper wie das Styrolen durch die neuen Hypothesen von Lebel und Van't Hoff nicht erklärt werden können (4).

F. A. Flückiger (5) theilt praktische Notizen über das *Drehungsvermögen ätherischer Oele* mit. Unter den Gemengtheilen dieser Oele giebt es active und inactive und das Gesammtdrehungsvermögen setzt sich aus dem der Bestandtheile zusammen, wobei aber alle die Einflüsse von Lösungsmitteln, inactiven Zusätzen u. s. w., die man an anderen Substanzen gefunden hat, auch ins Spiel kommen können. Schon weil die Bestandtheile in wechselndem Verhältnisse im Oel vorhanden sind, kann das-

(1) JB. f. 1876, 149. — (2) Compt. rend. 84, 1191. — (3) JB. f. 1876, 148, 391. — (4) JB. f. 1875, 9. — (5) Arch. Pharm. [3] 10, 193.

selbe Oel nicht immer dasselbe Drehungsvermögen zeigen. Durch längere Aufbewahrung können im Oel chemische Aenderungen stattfinden, die auch das Drehungsvermögen beeinflussen. Das optische Drehungsvermögen ist also für die Beurtheilung ätherischer Oele nur von untergeordneter Bedeutung.

H. Becquerel (1) hat jetzt Seine Untersuchungen über die *magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichts* in verschiedenen Stoffen (2) ausführlich veröffentlicht. In folgender Tabelle bedeutet R die magnetische Drehung, n den Brechungsindex und v das Verhältniſs :

$$v = \frac{R}{n^2(n^2-1)}.$$

Gelbes Natriumlicht:

Substanzen	R	n	v
Rauchende Salpetersäure	0,206	1,4010	0,109
Schwefelsäure H_2SO_4	0,247	1,4284	0,116
Schwefelsäure $H_2SO_4 + 8\,H_2O$	0,286	1,4054	0,149
Gewöhnliche Salpetersäure	0,291	1,3740	0,177
Methylalkohol	0,253	1,3530	0,166
Propylalkohol	0,279	1,3886	0,160
Butylalkohol	0,294	1,3984	0,161
Amylalkohol	0,311	1,4046	0,162
Chloroform	0,380	1,4520	0,163
Kohlenprotochlorür	0,404	1,4580	0,169
Xylol	0,525	1,4982	0,194
Toluol	0,575	1,4928	0,210
Benzol	0,636	1,4998	0,236
Geschmolzener Schwefel (114°)	1,904	1,9290	0,188
Phosphorsubsulfid	2,592	2,0661	0,186
Wasserstoffdisulfid	1,743	1,8850	0,192
Einfach-Chlorschwefel S_2Cl_2	0,984	1,6460	0,212
Zweifach-Chlorschwefel SCl_2	0,932	1,6190	0,219

(1) Ann. chim. phys. [5] **12**, 5; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **2**, 627; Compt. rend. **84**, 211. — (2) JB. f. 1875, 146; f. 1876, 154.

Substanzen.	B	n	v
Chlorkohlenstoff CCl_4	0,761	1,5620	0,216
Chlorsilicium $SiCl_4$	0,444	1,4090	0,227
Phosphortrichlorid PCl_3	0,651	1,5080	0,225
Geschmolzener Phosphor (33°)	3,120	2,0740	0,220
Schwefelkohlenstoff	1,000	1,6249	0,231
Chlorarsenik $AsCl_3$	1,000	1,6006	0,250
Salpeters. Silber, concentrirte Lösung	0,424	1,4580	0,177
Salpeters. Wismuth, saure concentrirte Lösung	0,452	1,4590	0,187
Wasser, destillirtes	0,308	1,3340	0,222
Kalilauge, concentrirte	0,464	1,4230	0,223
Basisch-essigs. Blei, concentrirte Lösung	0,375	1,3670	0,231
Chlormagnesium $MgCl_2$, concentrirte Lösung	0,519	1,4300	0,243
Salzsäure, concentrirte Lösung	0,490	1,4071	0,252
Chlorantimon $SbCl_3$, in Salzsäure, verdünnt	0,660	1,4550	0,279
„ „ „ concentrirt	1,485	1,6959	0,266
Dasselbe käuflich, in viel Salzsäure	0,703	1,4600	0,291
Antimonpentachlorid	1,656	1,5910	0,427
Chlorwismuth $BiCl_3$, in Salzsäure gelöst	1,205	1,5640	0,346
Jodkaliumlösung, concentrirte	0,801	1,4482	0,349
Zinnchlorid $SnCl_4$	1,035	1,5060	0,359
Zinnchlorür in Wasser	1,125	1,5272	0,362.

Geschmolzene Substanzen:

Substanzen.	B	n	v
Borax	0,405	1,5010	0,143
Bors. Blei I	1,405	1,7800	0,204
Bors. Blei II	1,489	1,7800	0,209
Glas, Nr. 8, Kron-	0,481	1,5260	0,155
Glas, Nr. 6, Flint-	0,771	1,5790	0,207
Glas, Nr. 7, Flint-	0,987	1,6140	0,234
Schweres Flint Nr. 1	1,360	1,7200	0,238
Schweres Flint Nr. 2	1,538	1,7650	0,234

Einfach brechende Krystalle:

Substanzen.	B	n	v
Sylvin (Chlorkalium)	0,672	1,4830	0,255
Steinsalz	0,843	1,5430	0,256

Substanzen.	B	n	v
Blende	5,295	2,3690	0,204
Weifser Flufsspath I	0,207	1,4332	0,095
Weifser Flufsspath II	0,234	1,4332	0,108
Spinell, durch Chrom gefärbt	0,496	1,7150	0,087
Diamant, Octaëder	0,301	2,4200	0,010
Rothes Licht (Li) (für Selen B-Linie) :			
Schwefelkohlenstoff	1,000	1,6120	0,240
Krystallisirtes Kupferoxydul (Zigelin) . . .	14,060	2,8490	0,241
Bromschwefel	1,942	1,7360	0,312
Brom	1,960	1,6160	0,465
Selenchlorid	2,408	1,8070	0,330
Selen	10,960	2,6550	0,255.

Die hieraus folgenden Gesetzmäfsigkeiten, sowie die Resultate der Untersuchungen an magnetischen Salzen in verschieden concentrirten Lösungen, sind im Wesentlichsten schon mitgetheilt (1).

P. Chastaing (2) hat ausgedehnte Untersuchungen über die *Art der chemischen Einwirkung des Lichts* angestellt. Er verfolgte den Verlauf der chemischen Vorgänge in der Dunkelheit, in (durch homogene Gläser gefärbtem) rothem, grünem und violettem Licht, qualitativ und quantitativ, an folgenden metallischen Verbindungen : Eisenoxydulhydrat, Manganoxydulhydrat, schwefels. Eisenoxydul, Ferricyankalium, metallischem Arsenik in verdünnter Kalilauge unter Luftzutritt (Bildung von arseniger Säure), arseniger Säure in verdünnter Kalilauge (Bildung von arsensaurem Kali), sehr verdünnter Schwefelwasserstofflösung, Schwefelnatrium, Mehrfach-Schwefelkalium, Jodblei, Jodquecksilber, Chlor und Wasserstoff, Manganoxydul, Eisenvitriol, gelbem Quecksilberoxyd, schwefliger Säure; ferner an folgenden organischen Verbindungen : Terpentinöl, Citronenöl, Xylol, gewöhnlichem Aldehyd, Aldehyd des Zimmtöls, Bitter-

(1) JB. f. 1876, 154. — (2) Ann. chim. phys. [5] 11, 145; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 1, 517.

mandelöl, Guajakharz, Aether, Phenol, Lackmus; endlich an folgenden Gemischen von je einem organischen und einem unorganischen Körper : Aether und Eisenchlorid, wässeriger alkoholischer Lösung von salpeters. Uran, Ferricyankalium, Jodblei und Stärke. Chastaing glaubt aus der Gesammtheit der von Ihm und Anderen gemachten Beobachtungen schliefsen zu dürfen, dafs auf binäre Metallverbindungen die Einwirkung des rothen Spectralgebietes eine oxydirende (in einigen Fällen Wasserstoff freimachende), die des blauen und violetten Bezirks eine reducirende (eventuell mit Wasserstoff verbindende) sei und dafs im Anfang des Grün, etwa in der Mitte zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E*, gar keine Wirkung stattfinde; dafs die reducirende Wirkung im Violett aber erheblich bedeutender sei als die oxydirende im Roth. Scheinbare Ausnahmen seien durch secundäre chemische Vorgänge erklärbar. Auf organische Körper wirke das Licht immer oxydirend, stärker im Violett als im Roth. Die Wirkung auf Gemische organischer und unorganischer Körper setzt sich aus den auf beide Componenten zusammen; beide unterstützen sich im violetten Bezirk, indem der dem Metall entzogene Sauerstoff den organischen Körper oxydirt. Im Roth dagegen kommt es darauf an, ob der letztere Körper den Sauerstoff stärker anzieht als das Metall, dann reducirt er dasselbe und ist ein Sensibilisator; im entgegengesetzten Fall kann er selbst reducirt, das Metall aber oxydirt werden. Die nach einer Richtung hin überwiegende Wirkung wird aber durch die starke chemische Verwandtschaft des Sauerstoffs im Entstehungsmoment immer sehr verstärkt. Es wirken chemisch nur die absorbirten Strahlen. In fluorescirenden Substanzen bringen dieselben Strahlen, die die Fluorescenz erregen, auch chemische Wirkungen hervor (bei der alkoholischen Lackmustinctur sogar *alle* Strahlen). Bei der Lösung des schwefels. Chinins z. B. verwandeln sie eine bis zu $^1/_8$ steigende Menge des Chinins in Chinicin, wobei die Wärme keine Rolle spielt. Beim Curcumapapier findet eine Oxydation statt. — Auf die Aetherbildung hat das Licht, wie die Beobachtungen am Essigsäure- und Buttersäureäther zeigen, nur einen äufserst ge-

ringen Einflufs, der sich nur beim Beginn der Reaction bemerklich macht.

H. W. Vogel (1) wendet sich gegen die Auffassung der Verbindung mit Wasserstoff, z. B. Cl mit H als eines Reductionsprocesses, weil sonst auch die Verbindung von Chlor mit Silber u. a. ebenso aufgefafst werden müfste. — Er hat ferner bei Silberhaloïden reducirende Wirkungen bis ins Infraroth hinein wahrgenommen (2), dagegen einen neutralen Punkt zwischen *D* und *E* nicht bemerkt. Die Kohlensäurezerlegung gehe unter dem Einflufs grüner Blätter am kräftigsten im Roth vor sich. Auch die eigenen Zahlenangaben Chastaing's kommen Vogel nicht alle beweisend vor. Die Wirkung farbiger Körper im Vergleich zu Weifs sowie der Sensibilisatoren widersprechen gleichfalls Chastaing's Auffassung, welcher überhaupt aus speciellen Beobachtungen zu allgemeine Folgerungen ziehe.

G. Lemoine (3) hat die *Wirkung des Lichts auf Jodwasserstoffsäure* untersucht. Festes Jod und Wasserstoff im Aequivalentverhältnifs zusammengebracht und der Sommersonne einen Monat lang ausgesetzt verbinden sich nicht; die gasförmige Säure wird hingegen durch das Sonnenlicht langsam (in 10 Tagen 0,23, in 32 Tagen 0,80) zersetzt, wobei die blauen Strahlen den überwiegenden, die violetten $^1/_4$ so grofsen und die rothen und grünen Strahlen gar keinen Antheil haben. Die wässerige Lösung der Säure bleibt unbeeinflufst (4).

M. C. Lea (5) hat die *Lichtempfindlichkeit verschiedener Silbersalze* erforscht; genauer ausgedrückt hat Er untersucht, welche Silbersalze aufser Jod-, Brom- und Chlorsilber fähig sind, latente, durch Alkalien entwickelbare Bilder aufzunehmen. Es wurden lösliche Salze von solchen Säuren ausgewählt, die mit Silber ganz oder fast unlösliche Salze bilden und Papierflächen damit getränkt. Nach dem Trocknen wurden die Papiere auf Silbernitratlösung schwimmen gelassen, dann gewaschen

(1) Ber. 1877, 1688. — (2) Siehe S. 196. — (3) Compt. rend. 85, 144; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 1, 510. — (4) Vgl. oben S. 188. — (5) Sill. Am. J. [3] 13, 369.

und getrocknet. Nach der Exposition wurden sie der Wirkung einer sehr schwachen Lösung von Pyrogallol, kohlens. Ammoniak und Bromkalium ausgesetzt. Citronens. und weins. Silber gaben ziemlich schwache Bilder, ersteres zeigte Neigung zu unregelmäfsiger Reduction; Silberplatincyanid gab von allen untersuchten Salzen die stärksten Bilder, wiewohl schwächer als Bromsilber; das schleims. und das phosphors. Salz gaben sehr blasse, unregelmäfsig reducirte Bilder; das arsenigsaure gab ein ziemlich starkes, regelmäfsig reducirtes Bild; Schwefelcyansilber und hippurs. Silber äufserst blasse unregelmäfsige Bilder; weins. Antimonsilber gab ein schwaches, knalls. und salpetrigs. Silber noch schwächere Bilder, aber alle drei regelmäfsige Reduction. Folgende Salze zeigten keine Einwirkung : salicyls., valerians., bernsteins., schwefligs., das Resinat, phosphors., metaphosphors., wolframs., chroms., kohlens., oxals. Silber; ferner das Ferrocyanid und das Nitroprussid. Tränkung mit Tannin vor der Exposition machte kein Salz sensitiv, das es nicht ohnediefs ist.

Derselbe (1) stellte eine neue *Erklärung für die Erhöhung der Empfindlichkeit von Silberhaloïden durch organische Substanzen* auf. Nach Ihm wirken alle diese Sensibilisatoren nicht vermöge ihrer Verwandtschaft zu den Salzbildnern, wie die Theorien von Poitevin und Vogel (2) voraussetzen, sondern als Reductionsmittel. Näheres hierüber an einer späteren Stelle dieses Berichts.

J. W. Draper (3) bemerkt, dafs Er die *infrarothen Linien des Sonnenspectrums* schon im Jahr 1843 photographirt habe, nach einer von Neuem mitgetheilten Methode, wobei das diffuse Tageslicht mitwirkt. Abney (4) erwiedert, dafs Ihm diese Methode wohlbekannt sei, dafs aber Sein Bestreben, wie das von Vogel, Lea und Anderen dahingehe, die weniger brechbaren Theile des Spectrums *negativ* zu photographiren, während die Draper'sche Methode positive Bilder davon gebe (5).

(1) Sill. Am. J. [3] **14**, 96. — (2) JB. f. 1865, 278, bes. 279. — (3) Phil. Mag. [5] **3**, 86. — (4) Phil. Mag. [5] **3**, 222. — (5) Vgl. Waterhouse, sowie Vogel und Lohse, JB. f. 1876, 155.

H. W. Vogel (1) hat zwar das Spectrum bis ins Infraroth hinein schon vor zwei Jahren negativ photographirt (2), vielfach aber auch die positive Photographie erhalten, namentlich auf mit Harz präparirten Trockenplatten; was nach Waterhouse's Versuchen wohl der Gegenwart des diffusen Tageslichts, bei H. C. Vogel's und Lohse's (3) Versuchen dem inneren Reflexlicht im Prisma zuzuschreiben sei. Schon Draper (4) und Herschel haben festgestellt, dafs die schwach brechbaren Strahlen die Eigenschaft haben, die Wirkung der stark brechbaren wieder aufzuheben und das Bild in ein positives zu verwandeln.

C. Timirjaseff (5) hat die *Kohlensäurezerlegung durch grüne Pflanzentheile unter dem Einflufs des Sonnenspectrums* von Neuem (6) untersucht. Er hat gleiche Streifen von Bambusblättern in engen Probirröhrchen in einer 5 Proc. Kohlensäure haltigen Atmosphäre eingeschlossen den verschiedenen Bezirken eines durch einen 1 mm breiten Spalt und ein Schwefelkohlenstoffprisma erzeugten Spectrums ausgesetzt und die nach 6 Stunden Insolation vorhandenen Gase nach sehr verfeinerter Methode analysirt. Das Ergebnifs ist, dafs zweifellos gerade die dem charakteristischen Absorptionsband des Chlorophylls im Roth entsprechenden Strahlen die Maximalzersetzung zeigen und dafs die Strahlen von etwas vor *E* an gar keine Einwirkung mehr geben. — Die entgegengesetzten Resultate Pfeffer's (7) erklären sich durch das unreine Spectrum eines 3 mm breiten Spaltes und die unvollkommene Messung der Zersetzungsproducte. Derselben Spectralgegend scheint auch die bedeutendste mechanische Energie der Lichtschwingungen zu entsprechen, und ferner haben Kohlensäure und Wasserdampf in dieser Gegend Absorptionsbänder. — Die Wirkungslosigkeit des auch vom Chlorophyll absorbirten blauen und violetten Lichtes bedarf besonderer Erklärung, die noch fehlt.

(1) Ann. Phys. **160**, 292. — (2) JB. f. 1875, 149. — (3) Vgl. Waterhouse, sowie Vogel und Lohse, JB. f. 1876, 155. — (4) JB. f. 1847 und 1848, 222. — (5) Ann. chim. phys. [5] **12**, 355; im Ausz. Compt. rend. **84**, 1286. — (6) JB. f. 1873, 168. — (7) JB. f. 1873, 167.

G. Musso (1) hat einen Aufsatz veröffentlicht unter dem Titel: Ueber die Relation zwischen der *lebendigen Kraft, welche eine Blattpflanze dem Lichte entzieht* und der durch Verbrennung dieser Pflanze erhaltenen. — D. Macaluso (2) findet, daſs das Richtige in diesem Aufsatz nicht neu, das Neue nicht richtig sei. Der Berichterstatter tritt dieser Ansicht bei.

(1) Gazz. chim. ital. 7, 100. — (2) Gazz. chim. ital. 7, 296.

Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

J. M. Merrick (1) hat bei der *Zersetzung des Wassers durch Natrium* in der üblichen Weise, das Metall mittelst eines durchlöcherten Löffels unter die Mündung des Gefäfses zu halten, in welchem man das Wasserstoffgas auffangen will, schon öfters heftige Explosionen beobachtet und macht daher auf das Gefährliche dieses Experiments aufmerksam.

R. Hitchcock (2) empfiehlt bei dem bekannten Experiment der *Wasserzersetzung durch Kalium oder Natrium*, um die lebhafte Bewegung des geschmolzenen Metallkügelchens und das Anlegen an die Gefäfswände zu verhüten, das Metall in die Mitte eines kleinen, auf dem Wasser schwimmenden Filterchens zu legen.

Nach H. Schiff (3) kann der von Rosenfeld (4) angegebene Vorlesungsversuch, die *Verbrennung von Wasserstoff oder Knallgas* zeigend, völlig gefahrlos in weit gröfserem Mafsstab und daher effectvoller ausgeführt werden, wenn eine etwa $1^1/_2$ l fassende hohe und enghalsige Glasglocke, mit einem etwa 9 mm weiten Hals mit Wasserstoff gefüllt und während des Entzündens aus

(1) Am. Chemist **7**, 276. — (2) Am. Chemist **7**, 277. — (3) Ber. 1877, 2057 (Corresp.). — (4) JB. f. 1876, 160.

der Wanne emporgehoben wird. Die Explosion erfolgt mit dumpfem Knall, ohne dafs das Gefäfs zersprengt wird.

J. Piccard (1) zeigt die *Synthese des Wassers* mittelst folgenden Vorlesungsversuchs. Aus ihren Behältern treten Sauerstoff und Wasserstoff, jedes vorher eine kleine Woulff'sche, mit Schwefelsäure gefüllte Flasche passirend, in den aus einer 40 cm langen, 8 bis 10 mm weiten, im ersten Drittel ihrer Länge gabelförmig getheilten Platinröhre bestehenden Verbrennungsraum ein, gelangen von hier durch einen Kühlapparat in ein Sammelgefäfs für das gebildete Wasser und durch eine dritte Woulff'sche Flasche, welche mit einer Brennerspitze versehen ist, schliefslich aus dem Apparat heraus. Man läfst zuerst Wasserstoff allein durchströmen und zündet ihn am Austritt an, hierauf erwärmt man mit der Lampe die Gabelungsstelle der Platinröhre, läfst langsam Sauerstoff hinzutreten und entfernt schliefslich die Lampe. Man beobachtet hierauf, dafs während die Platinröhre bei der Gabelungsstelle in das intensivste Weifsglühen geräth, das Hindurchgehen der Wasserstoffblasen in der dritten Woulff'schen Flasche allmählich abnimmt und bei genauer Regulirung des Sauerstoffs fast gänzlich aufhört, sowie dafs die Wasserstoffflamme bald ganz erlischt. Aus dem Kühlrohr tröpfelt dabei ununterbrochen Wasser in das Sammelglas.

H. Kämmerer (2) macht darauf aufmerksam, dafs wenn ein Streifen Magnesiumband in einem mit Luft gefüllten Cylinder verbrennt, die *Bildung von Stickoxyd* sich nachweisen läfst, und dafs man diesen Versuch als Vorlesungsexperiment benutzen kann, um zu zeigen, wie der sonst unverbrennliche Stickstoff an der Verbrennung anderer Körper activen Antheil nehmen kann.

A. C. Christomanos (3) führt, um die *Wärmeentbindung bei der Absorption von Chlorwasserstoff* durch Wasser u. s. w. zu zeigen, Thermometer, welche mit Filtrirpapier oder Baumwollefäden umwickelt und mit Wasser, resp. Alkohol, Aetzammoniak u. s. w.

(1) Ber. 1877, 180. — (2) Ber. 1877, 1684. — (3) Ber. 1877, 1645.

befeuchtet sind, in mit trockenem Chlorwasserstoffgas angefüllte Glasflaschen ein. Bei Anwendung von Wasser steigt die Temperatur in wenigen Secunden bis auf 70°, bei Alkohol bis auf 52°, bei Ammoniak bis auf 88°.

Nach A. C. Christomanos (1) eignet sich die *Darstellung von Jodtrichlorid aus Chlor und Jodwasserstoffgas* zu einem interessanten Vorlesungsversuch. Wenn man in die mit trockenem Chlorgas gefüllten tiefen Flaschen oder Cylinder trockenes Jodwasserstoffgas eintreten läfst, so bildet sich bei der Berührung der beiden Gase ein weifser dichter Rauch (HCl), in welchem sich unzählige goldgelbe Flimmerchen strahlenartig gegen die Wände des Gefäfses hin bewegen. Diese Erscheinung wird besonders brillant, wenn durch einen Ueberschufs von Jodwasserstoff der Rauch sich röthlich-violett färbt. Ist der Gasstrom kräftig und luftfrei, so ereignet es sich regelmäfsig, dafs der Jodwasserstoff sich im Chlorgas entzündet und mit dunkelrother Flamme verbrennt; ist dieses nicht der Fall, so braucht das Gas vor seinem Eintritt in das Chlor nur etwas erwärmt zu werden, um die Entzündung herbeizuführen. Leitet man umgekehrt das Chlor in kräftigem Strome in die mit Jodwasserstoffgas gefüllten Cylinder, so sieht man auch scheinbar das Chlor im Jodwasserstoff verbrennen, aber man bemerkt hier keine Flimmer des festen Trichlorids, sondern es schlägt sich vorerst an den Wandungen des Cylinders rothbraunes flüssiges Monochlorid nieder, und erst bei fortgesetztem Einleiten von Chlor wandelt es sich allmählich von unten nach oben in gelbes festes Trichlorid um. Eigenthümlich ist bei dieser Reaction, dafs nur geringe Chlorwasserstoffdämpfe auftreten, so dafs es scheint, dafs die gebildete Salzsäure mit den Jodchloriden Verbindungen eingeht.

Fr. Gramp (2) führt die *Verbrennung von Zink* als Vorlesungsexperiment in der Art aus, dafs Er einen Büschel locker zusammengeprefster Zinkdrehspähne mit einer Zange fafst und

(1) Ber. 1877, 486. — (2) Ber. 1877, 1684.

sie in die Leuchtgasflamme hält. Die Spähne entzünden sich fast augenblicklich und brennen unter Bildung einer grofsen mattgrünen Flamme und einer dicken weifsen Rauchsäule rasch ab. Auch durch Aufhäufen der Zinkdrehspähne auf einem Eisenblech und Entzünden derselben mit der Gasflamme läfst sich dieses Experiment ausführen. Zur *Verbrennung von Cadmium* erhitzt man dasselbe in einem kleinen Porcellantiegel über der Gebläselampe. Schon nach wenigen Minuten fängt dasselbe an zu sieden und verbrennt mit mächtig düsterrother Flamme, unter Ausstofsung dichter brauner Wolken von Cadmiumoxyd.

A. Basarow (1) macht, um die aufserordentliche Kraft der *Explosivstoffe und ihre Anwendung in den Torpedos* zu zeigen, einen Cylinder aus Pergament- oder Wachspapier in mehreren Lagen, verschliefst ihn einerseits mit einem Kork, durch welchen die beiden Leitungsdrähte einer galvanischen Batterie bis in die Mitte der Patrone hindurchgehen, verbindet deren Enden mit einem dünnen Platindraht und füllt den Cylinder mit 3 g Pulver und verschliefst auch das andere Ende mit einem Kork. Die so vorbereitete Patrone wird bis auf den Boden eines grofsen starken eisernen, mit Wasser gefüllten Mörsers versenkt und dann durch Schliefsen der Batterie entzündet. Die Wirkung der Explosion ist erstaunlich, es erfolgt ein dumpfer Knall und das Wasser wird aus dem Mörser 20 bis 30 Fufs hoch emporgeschleudert.

E. J. Hallock (2) hat einen Apparat construirt, um das Verfahren der *Ammoniak-Sodafabrikation* zu erläutern. In eine der bekannten Chlorcalciumtrockenapparate, der mit einer concentrirten Kochsalzlösung gefüllt ist, wird von oben Ammoniakgas eingeleitet, während durch den unteren Tubulus ein Strom von Kohlensäure eindringt; es bildet sich zuerst saures kohlens. Ammoniak, welches durch die Kochsalzlösung zersetzt wird; das gebildete Natriumbicarbonat sammelt sich auf

(1) Ber. 1877, 25. — (2) Ber. 1877, 1955.

Drahtnetzen an, welche in passender Entfernung in den Chlorcalciumapparat eingeschlossen sind.

Allgemeines.

Berthelot(1) hat den Einflufs von schwachen elektrischen Spannungen, wie sie durch eine galvanische Batterie ohne Stromschlufs hervorgebracht werden, näher untersucht und gefunden, dafs nach 8 bis 9monatlicher Einwirkung 1) der atmosphärische Sauerstoff in *Ozon* verwandelt wird, 2) dafs gewisse stickstofffreie organische Substanzen *Stickstoff* aufzunehmen vermögen. Er glaubt deshalb aus diesen Versuchen schliefsen zu dürfen, dafs auch die Gewebe und Organe der Pflanzen durch die Wirkungen der atmosphärischen Elektricität den Stickstoff aus der Atmosphäre aufnehmen und als Nahrungsmittel verarbeiten können.

Troost und Hautefeuille (2) theilen einige Thatsachen mit, welche zeigen, dafs Verbindungen, die bei erhöhter Temperatur eine Dissociation erleiden, bei noch mehr gesteigerter Temperatur sich wieder bilden können, ähnlich wie diefs schon früher von Ditte (3) bei den Wasserstoffverbindungen des Selens und Tellurs beobachtet worden ist. Das *Siliciumsesquichlorid* Si_2Cl_6, das bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist, beginnt gegen 350° sich zu zersetzen und bei 800° ist die Zersetzung in Silicium und Siliciumtetrachlorid : $2 Si_2Cl_6 = 3 SiCl_4 + Si$ eine vollständige. Das Sesquichlorid kann sich aber wieder bilden, wenn man die Producte seiner Zersetzung in einer Porcellanröhre auf 1200° erhitzt und für plötzliche Abkühlung Sorge trägt. Aehnliche Erscheinungen zeigen sich auch bei dem Siliciumdichlorid und dem Subfluorid des Siliciums. Wird *Platin* in einem indifferenten Gasstrome erhitzt, so ist es bei 1400° weder schmelzbar

(1) Compt. rend. 85, 173; Ann. chim. phys. [5] 12, 458. — (2) Compt. rend. 84, 946. — (3) JB. f. 1872, 181.

noch flüchtig; werden jedoch dem indifferenten Gasstrome einige Blasen Chlor beigemengt, so setzen sich in dem kälteren Theil der Röhre Krystalle von metallischem Platin ab, welche nur als das Resultat einer durch Erniedrigung der Temperatur veranlafsten Zersetzung eines bei sehr hoher Temperatur gebildeten Platinchlorids betrachtet werden können. Leitet man durch eine dünne, in der Axe der Porcellanröhre befindliche Glasröhre kaltes Wasser, so schlägt sich auf derselben in der That Platinchlorür nieder. Der *Sauerstoff* werwandelt sich bei einer Temperatur von 1300° bis 1400° in Ozon, während dieses bei ungefähr 250° in gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt. Das *Silberoxyd* zersetzt sich bekanntlich bei verhältnifsmäfsig niederer Temperatur in Silber und Sauerstoff, erkaltet man umgekehrt die mit Luft gemengten Silberdämpfe sehr rasch, so wird, wie schon St. Claire Deville und Debray (1) constatirt haben, ein Gemenge von Silber und Silberoxyd erhalten. Um nun zu entscheiden, ob hier das gebildete Silberoxyd wirklich auf einer Verbindbarkeit des Silbers mit Sauerstoff bei höherer Temperatur beruhe, oder ob nicht eine Ozonisirung des Sauerstoffs vorausgehe und erst das Ozon sich mit dem erkalteten Silber verbinde, haben Sie Silber in der Porcellanröhre auf 1400° erhitzt und auf der durch das Innere derselben hindurchgehenden kalt gehaltenen Glasröhre die Ablagerung von Silber mit viel Silberoxyd beobachtet. Da nun bei dem oben erwähnten Versuche über die Bildung von Ozon sich auf einer Silberröhre Silberhyperoxyd aber keine Spur von Silberoxyd abgelagert hatte, so schliefsen Sie daraus, dafs das Silberoxyd in den heifsen Dämpfen wirklich als solches existire und nicht erst durch eine secundäre Wirkung des Ozons auf metallisches Silber entstanden sei.

O. Schumann (2) hat eine gröfsere Abhandlung über die *Affinität des Schwefels und des Sauerstoffs zu den Metallen* veröffentlicht. Da die relative Bestimmung der Affinität durch

(1) JB. f. 1859, 256. — (2) Ann. Chem. 187, 286.

die Untersuchung, ob ein Element mehr oder weniger leicht durch ein anderes ersetzt werden kann, zu sehr von physikalischen Einflüssen abhängig ist, so hat Er sich die Aufgabe gestellt, alle die Umstände, welche die Affinitätswirkung beeinflussen könnten, möglichst zu vermeiden. Er glaubt diefs dadurch zu erreichen, dafs Er nur durch Massenwirkung hervorgebrachte Aenderungen mit einander vergleicht und zweitens die gebildeten Nebenproducte sofort entfernt, was leicht geschehen kann, wenn dieselben auch gasförmig sind. Diese Verhältnisse treten ein 1) bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ein Metalloxyd, 2) bei der Einwirkung von Wasserdampf auf ein Sulfid und 3) bei der Einwirkung von Wasserstoff auf ein Sulfat. Bildet sich im ersten Fall ein Sulfid, so kann diefs nur geschehen, wenn einerseits die Affinität des Metalls zum Schwefel gröfser ist als zum Sauerstoff und andererseits die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff gröfser ist als zum Schwefel. Wirkt im zweiten Falle Wasserdampf auf ein Sulfid zersetzend ein, so ist diefs nur möglich, wenn die Affinität des Metalls zum Sauerstoff gröfser als zum Schwefel, und wenn die Affinität des Wasserstoffs zum Schwefel gröfser ist als zum Sauerstoff. Da letzteres nicht richtig ist, so beweist die Bildung von Oxyd direct die gröfsere Affinität des Sauerstoffs. In dem dritten Fall endlich bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf ein Sulfat kann Oxyd und Sulfid entstehen. Die Bildung des ersteren beweist wieder direct die gröfsere Affinität des Sauerstoffs gegenüber der des Schwefels. Aus der Bildung von Sulfid läfst sich zwar kein directer Schlufs ziehen, aber es läfst sich immerhin aus diesen Reactionen bestimmen, welches Metall den Schwefel fester gebunden enthält als ein anderes. Es folgt daraus, dafs diejenigen Metalle, welche bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf Sulfate Sulfid bilden, eine gröfsere Affinität zum Schwefel haben, als die, welche Oxyd bilden. Von diesem Gesichtspunkte aus hat Er die früheren Versuche in dieser Richtung ausführlich zusammengesucht und sie durch eigene Versuche vervollständigt und schliefslich die erhaltenen Resultate in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt :

Metalle	Einwirkung von H_2 auf Sulfate	Einwirkung von H_2O auf Sulfide	Einwirkung von H_2S auf Oxyde
I a Na	—	—	Na_2S (K)
I a K	K_2S (Bz)	—	—
I b Cu	Cu (A)	Cu (Re)	Cu_2S (Sch)
I b Ag	Ag (Sch)	Ag (schwach) R	Ag_2S (Bg)
II a Mg	MgO (?)	MgO (Sch)	MgS sehr wenig (Sch)
II a Ca	CaS (Re) 6 CaS + CaO (Sch)	CaO + sehr wenig $CaSO_4$ (Sch)	CaS (Bz) 4 CaS + 3 CaO (Sch)
II a Sr	SrS (F) 12 SrS + SrO (Sch)	$SrSO_4$ (Sch)	2 SrS + SrO (Sch)
II a Ba	BaS (F)	$BaSO_4$ (Re, L, Sch)	BaS (Bz) 3 BaS + BaO (Sch)
II b Zn	Zn_2OS (A, Ra)	ZnO (Re)	ZnS (A, Sch)
II b Cd	CdS + Cd (Sl)	CdO (Re, W)	CdS (Sch)
II b Hg	Hg (Sch)	Hg (Re)	HgS (Sch)
III Al	Al_2O_3 (Sch)	Al_2O_3 + wenig $Al_2(SO_4)_3$ (Sch)	wenig Al_2S_3 (Sch)
IV Ti	—	TiO_2 (Re)	—
IV Sn	Sn + Sn_2S (A)	SnO_2 (Re)	SnS aus Oxydul SnS_2 aus Oxyd (Sch)
IV Pb	Pb + PbS (A, Rd)	PbS + Pb + PbO (D) PbS + $PbSO_4$ (P)	Pb + PbS (Sch)
V a As	—	As_2OS_2 (Re)	As_2S_3 (Sch)
V a Sb	Sb_2O_3 + Sb + Sb_2S_3 (A)	Sb_2OS_2 (Re)	$Sb_4O_3S_4$ aus Sb_2O_3 Sb_4OS_5 aus Sb_2O_5 (Sch)
V a Bi	Bi (A)	Bi (Re)	Bi_4S_3 (Sch)
VI Cr	Cr_2O_3 (Sr) Cr_2O_3 + Cr_2S_3 (T) 12 Cr_2O_3 + $Cr_4O_3S_3$ (Sch)	Cr_2O_3 + Cr_2S_3 (Re)	Cr_2S_3 + Cr_2O_3 (Sch)
VII Mn	Mn_2OS (A)	Mn_3O_4 (Re)	MnS (A)
VII und VIII Fe	Fe_2S aus FeO (A) Fe_2S aus Fe_2O_3	Fe_3O_4 (Re)	Fe_2O_3 + 1, 2, 3 Fe_2S_3 (Ra) Fe_5S_6 bei läng. Glüh. FeS (Si) FeS_2 (Bz)
VIII Co	Co_2OS (A)	CoO (Re) (gering)	Co_2OS (Sch) bei steig. Temp. Co_2S_3 (Bz) bei steig. Temp. Co_4S_5 (A) bei steig. Temp. Co_4S_3 (Hj)
VIII Ni	Ni_2S (A)	NiO (Re)	NiS (A, Sch)

Die in Klammern beigefügten Buchstaben bedeuten die Namen

der Beobachter: (A) Arfvedson (1), (Bg) Böttger (2), (Bz) Berzelius (3), (D) Descotils (4), (F) Forster (5), (Hj) Hjortdahl (6), (K) Kirscher (7), (L) Lauth (8), (P) Pattinson (9), (Ra) Rammelsberg (10), (Re) Regnault (11), (Rd) Rodwell (12), (Sch) den Autor, (Sl) Schüler (13), (Sr) Schröter (14), (Si) Sidot (15), (T) Traube (16), (W) Wackenroder (17).

Metalloïde.

E. Varenne und E. Hebré (18) schlagen vor, *zur Reinigung des Wasserstoffs* das von Schobig (19) angewandte Kaliumpermanganat durch eine Lösung von Kaliumdichromat in verdünnter Schwefelsäure zu ersetzen, welche eben so erfolgreich die Wasserstoffverbindungen des Schwefels, Kohlenstoffs, Arsens, Antimons u. s. w. zurückhalten soll. Auch hier ist aufserdem ein Durchpassiren des Gases durch eine Alkalihydratlösung zur Absorption der Kohlensäure nicht zu umgehen, wenn man ganz reinen Wasserstoff erhalten will.

S. Zinno (20) empfiehlt zur *Darstellung des Sauerstoffs* als neu die bekannte Thatsache, dafs durch die gegenseitige Einwirkung mancher Hyperoxyde auf leicht reducirbare Säuren, z. B. Baryumhyperoxyd auf Chlorkalk oder übermangans. Kali, schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff entwickelt wird.

O. Loew (21) hat zur Erzielung einer beschleunigten *Oxy-*

(1) Ann. Phys. 1824, **1**, 49. — (2) JB. f. 1867, 154. — (3) Schweigger. Journ. **34**, 8 bis 15. — (4) Ann. chim. phys. [2] **55**, 441. — (5) JB. f. 1868, 107. — (6) JB. f. 1867, 290. — (7) Ann. Chem. Pharm. **31**, 339. — (8) JB. f. 1863, 189. — (9) Schweigger. Journ. **56**, 201. — (10) JB. f. 1862, 194. — (11) Ann. chim. phys. **62**, 374. — (12) JB. f. 1868, 242. — (13) JB. f. 1858, 367. — (14) Ann. Phys. **58**, 521. — (15) JB. f. 1868, 260. — (16) JB. f. 1847 und 1848, 414. — (17) Repert. Pharm. **46**, 226. — (18) Bull. soc. chim. [2] **28**, 523. — (19) JB. f. 1876, 167. — (20) Chem. News **36**, 168. — (21) J. pr. Chem. [2] **15**, 327.

dation von Flüssigkeiten durch Sauerstoff einen eigenthümlichen *Schüttelapparat* beschrieben und abgebildet.

N. Menschutkin (1) beschreibt einen von Radulowitsch construirten Apparat zur *Ozonisirung der Luft* mittelst Phosphor. Nähere Angaben fehlen.

H. Draper (2) hat durch Vergleichung der photographischen Aufnahmen des Sonnenspectrums mit denen des Sauerstoff- und Stickstoffspectrums und durch die Coïncidenz der dunkeln Linien in dem violetten Theil des Sonnenspectrums mit den hellen des Sauerstoffs die Gegenwart des *Sauerstoffs in der Sonne* bewiesen und auch die des *Stickstoffs* wahrscheinlich gemacht.

J. Y. Buchanan (3) macht als Fortsetzung Seiner (4) an Bord des Challenger gemachten Untersuchungen über die *im Meerwasser gelöste Luft* Mittheilung. Die Annahme, dafs das Wasser in gröfseren Tiefen so mit Gas beladen ist, dafs es an die Oberfläche gebracht ein Aufbrausen zeigt, ist nicht ganz unrichtig. Man kann diese Erscheinung namentlich in den tropischen Regionen wahrnehmen. Der Sauerstoffgehalt der im Wasser gelösten Luft variirt zwischen 33 bis 35 Proc., die höhere Ziffer wurde besonders im anarctischen Meere beobachtet und vermindert sich gegen Norden. Gegen die Tiefe vermindert sich der Sauerstoffgehalt und erreicht bei 300 Faden ein Minimum, um dann bei gröfserer Tiefe wieder zu steigen, wie diefs folgende Tabelle zeigt :

Tiefe in Faden	0	25	50	100	200	300	400	800
Sauerstoffprocente	33,7	33,4	32,5	30,2	23,4	11,4	15,5	22,6.

Diese auffallende Thatsache ist nach Ihm bedingt durch den gröfseren Verbrauch des Sauerstoffs durch organisches Leben, welches besonders reichhaltig und thätig in einer Tiefe zwischen 200 und 400 Faden ist.

T. Fairley (5) hat das Verhalten des *Wasserstoffhyperoxyds gegen Metalle und manche Oxyde* näher untersucht. Wird

(1) Ber. 1877, 2059 (Corresp.). — (2) Sill. Am. J. [3] 14, 89. — (3) Chem. News 36, 6. — (4) JB. f. 1876, 1294. — (5) Chem. Soc. J. 1877, 1.

Wasserstoffhyperoxyd mit fein vertheiltem Gold, Silber, Platin oder anderen Substanzen zusammengebracht so findet eine mehr oder weniger lebhafte Sauerstoffentwicklung statt, je nach dem Zustand der Vertheilung, dem Grad der Verdünnung der Lösung, der Temperatur und der Reaction der Flüssigkeit. In alkalischen Lösungen ist die Sauerstoffentwicklung am stärksten, in neutralen weniger stark und in sauren am schwächsten. Es rührt dieſs davon her, daſs sie in ersterem Fall meistens in die wenig stabilen Oxyde übergeführt und als solche wieder unter Sauerstoffentwicklung zersetzt werden, in dem letzteren Fall können sich die beständigeren Salze dieser Oxyde bilden und daher tritt hier nur wenig Sauerstoff auf. Verdünnte Säuren bei Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd sind daher Lösungsmittel für die meisten Metalle. Silber löst sich in einer 10proc. Schwefelsäurelösung, welcher eine 2proc. Wasserstoffhyperoxydlösung zugesetzt wurde, nach und nach vollkommen auf. Auch Gold und Platin werden von einer Mischung von Salzsäure und Wasserstoffhyperoxyd vollkommen gelöst, nur muſs die Säure in groſsem Ueberschuſs zugegen sein. Quecksilber, Kupfer und andere Metalle lösen sich gleichfalls mit zunehmender Leichtigkeit in Säuren, wenn Wasserstoffhyperoxyd zugesetzt wird. Wo eine Säure mit dem Metall unlösliche Salze giebt, werden diese gebildet, so geben Silber und Quecksilber mit Salzsäure und Wasserstoffdioxyd Chlorsilber und Quecksilberchlorür. Ueber die Wirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf Oxyde siehe diesen Ber. weiter unten. Auf Chlor, Brom und Jod wirkt es gleichfalls unter Entwicklung von Sauerstoff ein; ob hier sich zunächst unterchlorige, unterbromige und unterjodige Säure bildet, läſst sich wegen der gleichzeitigen Wirkung dieser Oxyde auf Wasserstoffhyperoxyd nicht feststellen. Auf reinen Schwefelwasserstoff wirkt es auch nach längerer Zeit nicht ein, setzt man eine Bleilösung hinzu, so entsteht schwarzes Schwefelblei, das sich jedoch allmählich, wenn Schwefelwasserstoff nicht im Ueberschuſs zugegen ist, in weiſses Bleisulfat verwandelt. Auch ein Zusatz von Chlorbaryum zur Mischung von Schwefelwasserstoff und Wasserstoffhyperoxyd

veranlafst baldige Ausscheidung von Baryumsulfat. Auf Alkohol, Aether, Holzgeist ist es ohne bemerkbare Einwirkung.

L. Liebermann (1) hat beobachtet, dafs *Schwefel* in beträchtlicher Menge in Essigsäure löslich ist. Verdünnt man solche Lösungen mit Wasser, so fällt der Schwefel als Milch aus, verdunstet man sie unter der Luftpumpe, so bleiben schöne lange Prismen von Schwefel zurück.

C. Marignac (2) hat im Anschlufs an die Untersuchungen von Weber (3) über *Schwefelsäureanhydrid* einige neuere Beobachtungen veröffentlicht, die Er an Seinen vor 24 Jahren dargestellten Präparaten ausgeführt hat. Das in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrte Schwefelsäureanhydrid wurde langsam im Wasserbade erhitzt. Am ersten Tage begann es erst gegen 100° zu schmelzen, am zweiten Tage fing es an zwischen 50 und 60° durchsichtig zu werden, bei 60 bis 65° hatte eine theilweise Schmelzung stattgefunden, bei 80° war es nicht vollständig geschmolzen, erst bei 95° war die Schmelzung complet. Bei einem den darauffolgenden Tag ausgeführten Versuch zeigte sich der Beginn des Durchsichtigwerdens bei 35 bis 40°, bei 70° war schon der gröfste Theil und bei 80° alles geschmolzen. Am vierten Tage wurde der Versuch wiederholt und dabei die Temperatur 24 Stunden lang auf zwischen 45 und 50° gehalten. Nach Verflufs dieser Zeit waren etwa $^3/_4$ geschmolzen und der Rest bildete eine gallertartige Masse, welche in der Flüssigkeit schwamm. Aus diesen Beobachtungen glaubt Er schliefsen zu dürfen, dafs wenn auch die Ansicht von Weber nicht unwahrscheinlich ist, dafs die feste Modification ihre Existenz der Gegenwart einer wasserhaltigen Verbindung verdankt, die allmähliche Aenderung des Schmelzpunktes nach mehrmaligem Schmelzen nur der Wirkung einer isomeren Aenderung oder einer Aenderung in dem Verbindungszustand der wasserhaltigen Verbindung mit dem Anhydrid zugeschrieben werden mufs. Er erinnert übrigens

(1) Ber. 1877, 866. — (2) N. Arch. ph. nat. 58, 228. — (3) JB. f. 1876, 174.

daran, dafs Er damals sowohl die flüssige als auch die erst bei höherer Temperatur schmelzende Verbindung untersucht und beide nach der Formel SO_3 zusammengesetzt gefunden habe, so dafs der Wassergehalt in der festen Modification nur ein höchst unbedeutender sein könne.

P. Behrend (1) hat, veranlafst durch eine Bemerkung von Williamson (2), dafs sich das Sulfuryloxychlorid $SO_2(OH)Cl$ bei der Destillation in Sulfurylchlorid und Schwefelsäurehydrat zerlege, darauf eine Darstellungsmethode des *Sulfurylchlorids* zu gründen versucht. Wenn es Ihm auch nicht gelang, bei der Destillation eine solche Zerlegung wahrzunehmen, so geht dieselbe beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 200 bis 210° leicht vor sich. Man destillirt zunächst aus dem Röhreninhalt das bis 110° Uebergehende ab, reinigt es durch nochmalige Destillation auf dem Wasserbade und giefst alles auf dem Wasserbade Uebergegangene in einen mit Eisstücken gefüllten Scheidetrichter. Das Eiswasser zersetzt das Sulfuryloxychlorid und Schwefelsäureanhydrid momentan, während das Sulfurylchlorid kaum angegriffen wird und als schweres Oel zu Boden sinkt. Man trocknet es mit Chlorcalcium oder noch besser im Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid und destillirt es noch einmal aus dem Wasserbad, wobei es als eine constant bei 70,5° siedende, farblose, leichtflüssige, an der Luft schwach rauchende, äufserst stechend riechende Substanz erhalten wird. Spec. Gew. 1,661 bei 21°, Dampfdichte 4,751 (ber. 4,677), Ausbeute ca. 40 Proc. Die Einwirkung desselben auf Alkohole wurde schon früher (3) mitgetheilt.

A. Violi (4) hat die schon früher von Sestini (5) und von Stolba (6) angegebene *Zersetzung mancher Sulfate durch schmelzenden Schwefel* als eine ganz allgemeine Reaction der Sulfate erkannt. Die Sulfate der Alkalien, der Erdalkalien, des Aluminiums, Chroms, Zink, Mangan, Eisen, Cadmium, Blei,

(1) J. pr. Chem. [2] 15, 23. — (2) JB. f. 1854, 307. — (3) JB. f. 1876, 330. — (4) Ber. 1877, 293. — (5) JB. f. 1874, 192. — (6) JB. f. 1868, 260.

Wismuth, Kupfer, Antimon und Quecksilber zeigen sämmtlich dieselbe Art der Umsetzung in Sulfür einer- und schwefliger Säure andererseits.

C. Hensgen (1) hat Seine (2) Versuche über die *Einwirkung trockener Salzsäure auf Sulfate* fortgesetzt. *Magnesiumsulfat* $MgSO_4$ läfst sich erst bei anfangender Rothgluth durch trockenen Chlorwasserstoff zersetzen, auf *Bittersalz* $MgSO_4$, $7 H_2O$ findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung statt. Die Krystalle schmelzen zu einer klaren Flüssigkeit und nach einiger Zeit scheidet sich aus derselben ein Krystallpulver ab, welches bald so reichlich wird, dafs der ganze Kolbeninhalt zu einem steifen Krystallbrei erstarrt. Die Zusammensetzung dieser Krystalle entspricht, wenn von einem kleinen Chlorgehalt abgesehen wird, am nächsten der Formel $MgSO_4$, $6 H_2O$. Die von dem $MgSO_4$, $7 H_2O$ aufgenommene Menge Salzsäure wurde gleich 12,52 Proc. gefunden, was wohl nur von der Absorption des Chlorwasserstoffs durch das Krystallwasser des Bittersalzes, nicht aber von einer Zersetzung desselben durch Salzsäure in Magnesiumchlorid und Schwefelsäure herrührt. *Wasserhaltiger Kupfervitriol* $CuSO_4$, $5 H_2O$ wird durch trockenen Chlorwasserstoff vollständig nach der Gleichung: $CuSO_4 + 2 HCl = CuCl_2 + H_2SO_4$ zersetzt, wobei sich das Chlorid $CuCl_2$, $2 H_2O$ in feinen grünen Nadeln ausscheidet.

H. Baker (3) hat einige Beobachtungen über die *Salze der Di- und Trithionsäure* mitgetheilt. *Baryumdithionat* BaS_2O_6, $2 H_2O$. Das spec. Gewicht derselben ist bei 13,5° = 4,536. Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt bei 102°, seine Löslichkeit bei dieser Temperatur ist : 1 Thl. Salz in 0,994 Thl. Wasser; nach einer älteren Angabe von Heeren (4) ist es in 1,1 Thl. siedendem Wasser löslich. *Bleidithionat* PbS_2O_6, $4 H_2O$, spec. Gew. bei 11° = 3,259. Seine Löslichkeit ist bei 20,5° 1 Thl. Salz in 0,869 Thl. Wasser. *Calciumdithionat* CaS_2O_6,

(1) Ber. 1877, 259. — (2) JB. f. 1876, 175. — (3) Chem. News 36, 203. — (4) Ann. Phys. 7, 172.

4 H_2O, spec. Gew. 2,176 bei 11°. *Nickeldithionat* NiS_2O_6, 6 H_2O; 1 Thl. Salz löst sich in 0,897 Thl. Wasser von 12°. *Magnesiumdithionat* MgS_2O_6, 6 H_2O, erhielt Er in schiefen Prismen, welche sich bei 17° in 0,692 Thl. Wasser lösen. *Natriumdithionat* $Na_2S_2O_6$, 2 H_2O spec. Gew. 2,175 bei 11°; es bildet rhombische Krystalle mit dem Axenverhältnifs a : b : c: = 0,9922 : 1 : 0,5981, und den auftretenden Formen ∞P, P̆∞, P, P½, ∞P̆∞. Durch Vorherrschen von ∞P erscheint es prismatisch. *Silberdithionat* $Ag_2S_2O_6$, 2 H_2O, rhombische mit dem Natriumsalz isomorphe Krystalle. Axenverhältnifs a : b : c = 0,9884 : 1 : 0,5811; vorkommende Formen P̄∞, P, ∞P, P̄½, ∞P̄∞, ∞P̆∞, der Habitus ist kurz prismatisch. *Silbernatriumdithionat* $(AgNa)S_2O_6$, 2 H_2O, rhombisch, mit den Axen a : b : c = 0,9813 : 1 : 0,5856 und den Combinationen P̄∞, P, ∞P̆∞, ∞P, ∞P̄∞; das Doma ist so stark entwickelt, dafs die Krystalle horizontal prismatisch erscheinen. — *Kaliumtrithionat* $K_2S_3O_6$ erhielt Er in rhombischen Nadeln. Axenverhältnifs a : b : c = 0,3586 : 1 : 0,4204; beobachtete Formen ∞P, ∞P̆2, ∞P̄∞, ∞P̆∞, P̆∞. Das Salz wurde dargestellt durch Einwirkung schwefliger Säure auf eine gesättigte Lösung von unterschwefligsaurem Kali. Ein Versuch, das *Natriumtrithionat* in analoger Weise zu bereiten, führte nicht zum Ziel, indem stets nur Krystalle von unterschwefligs. Natron erhalten wurden.

P. Friedländer (1) hat die Krystallform des von Claus und Koch (2) dargestellten *disulfammonsauren Kalis* näher bestimmt. Krystallsystem rhombisch, a : b : c = 0,5774 : 1 : 0,3741. Die Krystalle erscheinen vollkommen wie hexagonale Combinationen der Basis mit zwei Pyramiden. Im polarisirten Licht erkennt man aber ihre Zusammensetzung aus drei Krystallen, deren Prismenwinkel nur unmerklich wenig von 60° abweichen kann, weil da, wo die Zwillingsgrenze über die Flächen läuft, keine Spur eines ein- oder ausspringenden Winkels zu sehen ist.

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 621. — (2) JB. f. 1869, 230.

A. Ditte (1) hat Seine (2) Untersuchungen über das Verhalten der *selenigen und tellurigen Säure* gegen Wasserstoffsäuren ausführlicher mitgetheilt.

Himly (3) hat in dem naturwissenschaftlichen Verein zu Kiel einen Vortrag über das *Tellur und seine Reindarstellung* gehalten, aus welchem hier die von Ihm dazu erdachte Methode hervorzuheben ist. Dieselbe gründet sich darauf, dafs Tellur mit Kalium in Wasser lösliches Tellurkalium bildet, letzteres jedoch die Eigenschaft hat, sich durch Berührung mit Sauerstoff wieder in regulinisches Tellur und Kalihydrat zu verwandeln. Man schmilzt das Rohtellur, steckt einen Platindraht bis in die Mitte desselben und läfst erkalten, hierauf überbindet man es dicht mit einem Stück baumwollenen oder leinenen Zeugs, so dafs es nun von einem Beutel umgeben ist. Darauf stellt man eine Zerlegungszelle her aus einer Platinplatte, dem Tellur sammt Beutel und verdünnter Kalilauge und leitet einen elektrischen Strom hindurch, so dafs das Tellur den Wasserstoffpol bildet. Man sieht sofort das gebildete Tellurkalium mit violetbrauner Färbung durch den Beutel in der Flüssigkeit sich herabsenken, in welcher es durch den am andern Pol entwickelten Sauerstoff sofort wieder als regulinisches Tellur abgeschieden wird.

A. Perrey (4) empfiehlt zur Darstellung der *Ueberchlorsäure* die schon von Serullas (5) vorgeschlagene Destillation einer wässerigen Lösung von Chlorsäure, wie man sie leicht durch Zersetzung von Baryumchlorat mit Schwefelsäure erhält.

J. Ogier (6) hat bei der Einwirkung des *Ozons auf Jod* aufser *Jodsäure*, welche als das letzte Oxydationsproduct betrachtet werden darf, auch noch eine sauerstoffärmere Verbindung, welche Er für *Jodigsäureanhydrid* J_2O_3 zu halten geneigt ist, beobachtet. Dasselbe ist ein hellgelbes, ausnehmend leichtes Pulver, welches an feuchter Luft zu einem Syrup zerfliefst und auf Zusatz von mehr Wasser sich in freies Jod und Jodsäure

(1) Ann. chim. phys. [5] **10**, 82. — (2) JB. f. 1876, 182 ff. — (3) Schriften des naturwissenschaftl. Vereins zu Kiel, December 1876, 117. — (4) Monit. scientif. [3] **7**, 767. — (5) Ann. Phys. **21**, 164. — (6) Compt. rend. **85**, 957.

zerlegt. Auf 125° bis 130° erhitzt zersetzt es sich heftig unter Entwicklung von Jod und freiem Sauerstoff, indem gleichzeitig ein geringer weifser Rückstand von Jodsäure hinterbleibt, welcher erst bei einer höheren Temperatur sich in Jod und Sauerstoff zersetzt.

H. Kolbe (1) hat gefunden, dafs nach der von Vigier (2) herrührenden und in manche Lehrbücher übergegangenen Vorschrift zur Bereitung von *Jodwasserstoffsäure* (1 Thl. amorphen Phosphor mit 15 Thl. H_2O zu übergiefsen und 20 Thl. Jod einzutragen und durch Erhitzen die gebildete Jodwasserstoffsäure auszutreiben) stets eine stark jodhaltige und verdünnte Säure erhalten wird, und dafs die ältere Vorschrift, aus 1 Thl. amorphem Phosphor und 10 Thl. Jod zuerst Jodphosphor darzustellen und diesen mit 4 Thl. Wasser zu zersetzen, den Vorzug verdient.

W. Stevenson (3) empfiehlt folgenden Procefs zur Darstellung von *Jodwasserstoff, Jodsäure* und der meisten *Jodide und Jodate*. Man löst 3 Thl. Jod in einer Lösung von 2 Thl. Barythydrat und 4 Thl. kochendem Wasser auf und filtrirt, wenn die Lösung neutral und farblos geworden ist. Das unlösliche Baryumjodat läfst sich zur Darstellung der Jodsäure und Jodate, das lösliche Jodbaryum in gleicher Weise zur Darstellung von Jodwasserstoffsäure und Jodiden verwenden.

W. Bornemann (4) hat eine eingehendere Untersuchung über *Chlorjod, Bromjod* und *Chlorbrom* veröffentlicht. Zur Darstellung von Chlorjod wurde Chlor über in einer Retorte befindliches Jod geleitet, bis Krystalle von JCl_3 auftraten und die rothbraune Flüssigkeit in Glasröhren abdestillirt, welche sogleich zugeschmolzen wurden. Die Röhren, welche etwas JCl_3 enthielten, erstarrten nach einiger Zeit, indem sehr schöne Krystalle von JCl und JCl_3 auftraten, die anderen Röhren konnten jedoch selbst in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden. Wurden dieselben indefs geöffnet und ruhig stehen gelassen, so

(1) J. pr. Chem. [2] **15**, 172. — (2) JB. f. 1869, 221. — (3) Chem. News **36**, 201. — (4) Ann. Chem. **189**, 184; vorläufige Mittheilung Ber. 1877, 121.

erstarrten auch sie nach einiger Zeit, mit Ausnahme derjenigen, welche etwas Jod neben JCl enthielten, was mit den Beobachtungen von Brenken (1), nach welchem JCl_3 die Krystallisation des JCl begünstigt, J_2 aber dieselbe beeinträchtigt, übereinstimmt. Ferner fand Er die schon von Kane (2) gemachte Beobachtung, daſs JCl beim Erwärmen in JCl_3 und J_2 zerfällt, gleichfalls bestätigt. Bei der Prüfung des Verhaltens von JCl gegen Wasser fand Er, wie Schützenberger (3) und Trapp (4), daſs es sich mit Wasser sofort zersetze; die abweichenden Angaben von Gay-Lussac rühren wahrscheinlich davon her, daſs dessen JCl etwas JCl_3 aufgelöst enthielt, und die aus Bunsen's Darstellungsweise (Einwirkung von Königswasser auf Jod) gefolgerte Unzersetzbarkeit findet dadurch ihre Erklärung, daſs JCl in verdünnter Salzsäure ohne Jodausscheidung löslich ist, ja daſs selbst das durch Zersetzung von JCl durch Wasser ausgeschiedene Jod auf Zusatz von Salzsäure wieder in Lösung gebracht werden kann. Er hat ferner quantitative Versuche angestellt, um zu erfahren, wie viel Chlor nöthig ist, um in Wasser suspendirtes Jod in Lösung zu bringen und wie viel Chlor überhaupt von dem Jod aufgenommen wird. Er fand als Resultat, daſs bei gröſserem Wasserzusatz die zur Lösung erforderliche Chlormenge langsam wächst und daſs, wie dieſs schon früher bekannt, die vollständige Ueberführung des Jods in Jodsäure erst dann gelingt, wenn auf 1 Thl. Jod wenigstens 10 Thle. Wasser kommen. Bei concentrirteren Lösungen scheidet sich beim Einleiten von Chlor bis zur Sättigung Jodsäure und Jodtrichlorid ab. Was die Eigenschaften des *Bromjods* anbelangt, so hat Er folgendes beobachtet. Es ist ein krystallinischer Körper von der Farbe des Jods, schmilzt bei 36°, läſst sich unter theilweiser Zersetzung destilliren, sublimirt in farrenkrautähnlichen Krystallaggregaten und löst sich in Wasser unter viel geringerer Jodausscheidung als das Chlorjod. Das von Löwig angenommene *Bromjodhy-*

(1) JB. f. 1875, 151 u. 166. — (2) J. pr. Chem. **11**, 250. — (3) JB. f. 1862, 78. — (4) Ebendas.

drat BrJ + $5 H_2O$ existirt nicht. Er erhielt bei Versuchen es darzustellen immer nur getrennte Krystalle von JBr und Eis. Das *Chlorbrom* ist eine rothbraune leichtbewegliche Flüssigkeit, welche nur bis zu einer Temperatur von + 10^0 beständig ist, bei höherer dagegen zum gröfsten Theil in ihre Bestandtheile zerfällt. Die Existenz eines *Chlorbromhydrats*, nach Löwig BrCl + $5 H_2O$, fand Er gleichfalls nicht bestätigt. Die krystallinische Masse, die beim Versetzen des Chlorbroms mit Wasser unter 0^0 entsteht, würde, wenn man sie als Verbindung ansehen will, der Zusammensetzung BrCl + $10 H_2O$ entsprechen. In Wasser löst sich das Chlorbrom mit gelber Farbe; die Lösung hat den Geruch des Chlorbroms und giebt mit Chlorbaryum allein keinen Niederschlag von Baryumbromat, dagegen sogleich auf Zusatz von einem Alkali.

Auch P. Schützenberger (1) hat die Einwirkung des *Wassers auf die Jodchloride* näher untersucht und gefunden, dafs sich dieselben dabei in Jodsäure, Chlorwasserstoffsäure und eine gelbe flüchtige Verbindung, welche der wässerigen Lösung durch Aether entzogen werden kann, zersetzen. Das Monochlorjod liefert aufserdem noch freies Jod. Der gelbe flüchtige Körper ist eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Monochlorjod JCl, HCl und die Bildung desselben ist die Ursache von der Beständigkeit des Chlorjods in salzsäurehaltigem Wasser. Er hat nun die Einwirkung des Wassers auf verschiedene innerhalb der Grenzen JCl_5 und JCl liegende Systeme von Chlor- und Jodverbindungen näher untersucht und ist zu folgenden Resultaten gelangt. Jedes System kann als ein Gemenge der beiden Componenten JCl_5 und JCl betrachtet werden, der Theil JCl_5 zersetzt sich durch Wasser in Jodsäure und Chlorwasserstoff. Ist nun diese Menge gleich oder gröfser als diejenige, welche nöthig ist um mit dem Theil JCl die in Wasser beständige Verbindung JCl, HCl zu geben, so wird das JCl der Zersetzung entgehen. Im entgegengesetzten Fall wird es sich aber zersetzen,

(1) Compt. rend. 84, 389.

wie wenn es allein vorhanden wäre, d. h. es wird durch Wasser in Jodsäure, Chlorwasserstoff und eine entsprechende Menge freies Jod zerfallen, bis die gebildete Chlorwasserstoffsäure genügend ist, um den übrigen Theil des Monochlorids in die beständige Chlorwasserstoffverbindung überzuführen. $20\,JCl + 5\,H_2O = J_2O_5 + 10\,JCl + 10\,HCl + 4\,J_2$. Das Jodtrichlorid kann danach als eine Verbindung von $JCl_5 + JCl$ betrachtet werden, es wird die Hälfte seines Jods in der Form von Jodsäure abgeben. Das System JCl_3 gleich $JCl_5 + 3\,JCl$, wird $^1/_4$ des gesammten Jods als Jodsäure abscheiden; das System $JCl_5 + 5\,JCl$ ist das jodreichste, welches noch ohne Jodabscheidung zersetzt werden kann.

A. C. Christomanos (1) hat über Darstellung und Eigenschaften des *Jodtrichlorids* Mittheilung gemacht. Nach Demselben erhält man, wenn man Chlor auf festes, noch so feinvertheiltes Jod einwirken läfst,. immer nur eine äufserliche Decke von Trichlorid, die das darunter befindliche Jod einhüllt und der weiteren Einwirkung des Chlors entzieht. Es geht diefs besonders daraus hervor, dafs wenn man auch ein dem Aussehen nach ganz reines Product erhalten hat, nach einigen Tagen sich die gebildete gelbe krystallinische Masse sogar in zugeschmolzenen Gefäfsen von selbst und ohne dafs Chlor frei wird, in flüssiges braunes Monochlorid umsetzt. Um reines Trichlorid zu erhalten mufs man daher einen Ueberschufs von Chlor auf gasförmiges Jod einwirken lassen, oder man verfährt noch besser, wenn man trockenes Chlor mit trockenem Jodwasserstoffgas zusammenbringt. Diese letztere Methode eignet sich besonders wegen einiger Nebenumstände zu einem interessanten Vorlesungsversuch (s. d. Bericht S. 200). Das feste citrongelbe, mit einem Stich ins Orangegelb gefärbte Jodtrichlorid ist aufserordentlich zersetzlich und läfst sich nur in einer Atmosphäre von trockenem Chlorgas beliebig lange unverändert aufbewahren. In der Luft oder trockenem Sauerstoffgas ist es selbst bei Temperaturen unter Null sehr flüchtig,

(1) Ber. 1877, 434.

weniger in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Kohlenoxyd. Es schmilzt unter gewöhnlichem Druck in einer Luft-, Kohlensäure- oder Chlorgasatmosphäre bei 33° und hat sich bei 47,5° ganz in Gas verwandelt. Bei 100° zersetzt es sich sogleich in Chlor und Monochlorid, das in lebhaftes Sieden geräth, bei 67° bildet sich auch noch Monochlorid, ohne jedoch ins Sieden zu gerathen, bei 62° wird es flüssig und verwandelt sich erst allmählich in Monochlorid. In einer zugeschmolzenen Röhre schmilzt es je nach der Menge der vorhandenen Substanz bedeutend höher. Von Wasser wird das Trichlorid gelöst, eine concentrirte Lösung scheidet auf Zusatz von conc. Schwefelsäure ein gelbes Pulver ab, welches auf Zusatz von Salpetersäure Jod abscheidet und Chlor entwickelt. Conc. Schwefelsäure löst das trockene Trichlorid mit gelber Farbe auf. Durch heifses Wasser wird es sogleich in Chlor und braunes Monochlorid zersetzt; durch Aetzkali wird es gelöst, unter Bildung von Chloriden und Jodiden, Chloraten und Jodaten der Alkalien. In einer ammoniakhaltigen Atmosphäre stöfst es dichte weifse Nebel aus. Mit überschüssigem Ammoniak erzeugt es sofort schwarzen Jodstickstoff, Salmiak und Jodammonium. In Benzol löst es sich mit dunkelkirschrother Farbe. Schwefelkohlenstoff selbst in kleinster Menge bewirkt sofortige Verflüssigung unter bedeutender Temperaturerhöhung. Es bildet sich sogleich Chlorschwefel und die tiefkirschroth mit einem Stich ins Violette gefärbte Lösung hinterläfst beim Verdunsten schwarzen krystallinischen Jodschwefel. Auf schweflige Säure und Eisenvitriol wirkt es oxydirend ein. Festes Kalium mit ihm zusammengebracht entzündet sich nicht sofort, decrepitirt aber heftig beim Reiben mit einem Glasstabe. Phosphor entzündet sich sowohl mit dem Mono- als Trichlorid. Wasserstoffgas ist in der Kälte ohne sichtbare Einwirkung; erhitzt man aber das Wasserstoffgas vor seinem Eintritt, so beginnt alsbald das Trichlorid in lebhaftes Rothglühen zu gerathen und es entweichen durch Joddampf violett gefärbte Dämpfe von Chlor- und Jodwasserstoff; erwärmt man dagegen das Trichlorid ganz wenig während des Durchstreichens von Wasserstoff, so bildet sich nur Chlorwasserstoff und Monochlorid. Auf die Haut wirkt es viel

ätzender als Jod ein, die von ihm herrührenden braunen Flecken verschwinden nicht auf Zusatz von Ammoniak. Sein Dampf greift die Schleimhäute etwas weniger furchtbar an, als das Monochlorid. Gegen diese Abhandlung hat Lothar Meyer (1) eine Entgegnung veröffentlicht, worin Er die früher von Brenken (2) in Seinem Laboratorium angestellten Versuche und daraus gezogenen Schlüsse vollständig aufrecht erhält. Er richtet sich besonders gegen die Schmelzpunktsangaben von Christomanos und zeigt, dafs von einem Schmelzpunkt eigentlich nicht die Rede sein könne, da das Schmelzen nur eine Folge der Dissociation sei, deren Eintritt von äufseren Umständen, Druck, Temperatur, Gegenwart von Chlor u. s. w. abhänge und daher unter gewissen Bedingungen schon bei 25°, unter anderen erst über 80° eintreten könne. — Christomanos (3) erwiedert darauf, dafs Er die Beobachtungen von Brenken gar nicht in Zweifel gezogen habe und dafs Er nicht begreife, wie Seine objective, jeder Polemik ferne Darstellung zu Mifsverständnissen habe Anlafs geben können.

J. W. Gatehouse (4) hat gefunden, dafs beim Erhitzen von Ammoniumnitrat mit Manganhyperoxyd reiner Stickstoff entwickelt wird, und empfiehlt dieses Verfahren als neue Methode der *Stickstoffdarstellung*. Die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung $MnO_2 + 4 NH_4NO_3 = Mn(NO_3)_2 + 8 H_2O + 3 N_2$ und beginnt bei 180°. Temperaturen über 215° anzuwenden ist nicht räthlich, da sich sonst dem Stickstoff Untersalpetersäure und Sauerstoff von der Zersetzung des gebildeten Mangannitrats herrührend, beimengt.

W. Gibbs (5) schlägt zur Bereitung von *Stickstoff* nach der bekannten Methode aus salpetrigs. Ammoniak vor, der Auflösung von salpetrigs. Natron und schwefelsaurem Ammoniak eine concentrirte Lösung von Kaliumdichromat zuzusetzen und dann zu erwärmen, wobei der Stickstoff unter Brausen und vollkommen frei von Oxyden desselben entweicht.

(1) Ber. 1877, 648. — (2) JB. f. 1875, 151 u. 166. — (3) Ber. 1877, 1007. — (4) Chem. News 35, 118. — (5) Ber. 1877, 1387.

W. Zorn (1) hat die von Divers (2) über das *untersalpetrigs. Silber* AgNO gemachten Angaben bestätigt. Durch Reduction einer Kaliumnitrat- oder besser -nitritlösung mit Natriumamalgam erhält man eine Flüssigkeit, welche mit Silbernitrat nach dem Ansäuern mit Essigsäure einen grünlichgelben Niederschlag giebt, der durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure und vorsichtiges Fällen mit Ammoniak leicht von rein gelber Farbe erhalten werden kann. Ueber Schwefelsäure läfst er sich trocknen und kann dann längere Zeit auf 100° ohne Veränderung erhitzt werden. Beim Erwärmen mit Essigsäure spaltet er sich in Stickoxydul und Silberacetat. Auf alkoholische Jodüre wirkt er zum Theil mit Heftigkeit ein. Die Ausbeute beträgt ungefähr 15 Proc. des angewandten Nitrats oder Nitrits. Er schlägt für dasselbe die Bezeichnung *Nitrosylsilber* vor.

Auch J. D. van der Plaats (3) hat eine Arbeit über das *untersalpetrigs. Silber* und die ihm zu Grunde liegende Säure veröffentlicht, worin Er zu ganz ähnlichen Resultaten gelangt. Einige ausführlichere Angaben über die Eigenschaften des Silbersalzes und der freien Säure mögen hier noch erwähnt werden. Das Silberhyponitrit ist ein amorpher, nicht hygroskopischer Körper von blafsgelber Farbe, der durch das zerstreute Tageslicht nicht zersetzt wird, unlöslich in Wasser und kann mit demselben ohne Zersetzung gekocht werden. Beim Erhitzen über 110° zersetzt es sich, bei raschem Erhitzen auf 150° sogar unter Explosion und Entwicklung brauner Dämpfe; verdünnte Salpeter- oder Schwefelsäure lösen es leicht, es wird aber beim Neutralisiren wieder gefällt. Kohlensäure zersetzt es nicht, Natronlauge greift es erst bei 70° an. Phosphorsäure, Essigsäure, Schwefelwasserstoff und besonders Salzsäure machen die *untersalpetrige Säure* frei. Man erhält eine klare farblose Lösung von stark saurer Reaction, die mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag erzeugt. Die Lösung ist ziemlich beständig und kann ohne Zersetzung selbst mit Essigsäure und Salpetersäure gekocht werden.

(1) Ber. 1877, 1306. — (2) JB. f. 1871, 235. — (3) Ber. 1877, 1507.

Sie färbt Jodkaliumstärke blau und reducirt Chamäleon. Conc. Schwefelsäure zersetzt sie und ihr Silbersalz unter Entwicklung von Stickoxydul. Dieselbe Zersetzung findet auch bei längerem Stehen ihrer wässerigen Lösung statt.

Cailletet (1) hat bei einem Druck von 104 Atmosphären und einer Temperatur von — 11° bis + 8° das *Stickoxyd* verflüssigt und auch für das *Sumpfgas* bei einem Druck von 180 Atmosphären und 7° durch die Bildung eines Nebels beim plötzlichen Nachlassen des Drucks, die Verflüssigung wahrscheinlich gemacht. — Berthelot (2) knüpft daran eine Bemerkung über den „kritischen Punkt" und stellt die Verflüssigung der meisten damals noch für permanent gehaltenen Gase in Aussicht.

W. J. Russell und W. Lapraik (3) haben beobachtet, dafs das *Stickoxyd* von alkalischer Pyrogallussäurelösung zersetzt wird und dafs mehr als 50 Proc. des Gases verschwinden und Stickoxydul und freier Stickstoff auftreten. Da jedoch eine alkalische Pyrogallussäure, welche durch längeres Verweilen an der Luft vollständig mit Sauerstoff gesättigt ist, sowie Kalilauge allein, wie schon Gay-Lussac beobachtet hat und Sie bestätigen können, nach längerer Zeit dieselbe Wirkung hervorbringt, da ferner sogar reines Wasser bei langem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren eine Umwandlung des Stickoxyds in salpetrige Säure, Stickoxydul und Stickstoff herbeiführt und reine Pyrogallussäure ohne Einwirkung auf Stickoxyd ist, so ist es wahrscheinlich, dafs bei dieser Reaction nicht die Wirkung des alkalischen Pyrogallats, sondern die allmähliche Wirkung des vorhandenen Ueberschusses an Alkalihydrat, oder gewisser durch die Einwirkung des Sauerstoffs auf Pyrogallussäure gebildeter Producte in Betracht kommt. Für die Gasanalyse haben diese Versuche insofern praktischen Werth, als sie zeigen, dafs eine nach Einführung von alkalischer Pyrogallussäure stattfindende Volumencontraction nicht nothwendig von der Gegenwart des Sauerstoffs herzurühren braucht.

(1) Compt. rend. 85, 1016. — (2) Compt. rend. 85, 1017. — (3) Chem. Soc. J. 1877, 2, 35; Chem. News 35, 191.

J. J. Acworth und H. E. Armstrong (1) haben eine ausführliche Untersuchung über die *Reduction der Salpetersäure und der Oxyde des Stickstoffs* begonnen. Sie nehmen an, daſs die Einwirkung des Metalls auf die Salpetersäure zunächst einfach in dem Ersatz des Wasserstoffs der Säure durch das Metall und Bildung eines entsprechenden Nitrates bestehe:

$$2\,HNO_3 + M = M(NO_3)_2 + H_2.$$

daſs der Wasserstoff aber unter keinen Umständen als solcher entwickelt werde, sondern auf die freie Säure einwirke und dieselbe mehr oder weniger vollständig reducire. Die zweite Phase der Reaction könne daher nach einer der folgenden Gleichungen ausgedrückt werden:

$$HNO_3 + H_2 = HNO_2 + H_2O$$
$$HNO_3 + 2\,H_2 = HNO + 2\,H_2O$$
$$HNO_3 + 3\,H_2 = H_2N(OH) + 2\,H_2O$$
$$HNO_3 + 4\,H_2 = H_3N + 3\,H_2O.$$

Daſs endlich die gasförmigen Producte, welche beim Lösen der Metalle in Salpetersäure auftreten, erst in dritter Linie durch die Zersetzung dieser Reductionsproducte und ihre gegenseitige Einwirkung auf einander entstehen. — Das Stickoxyd wird hauptsächlich, wenn nicht gänzlich, durch die Zersetzung der salpetrigen Säure:

$$3\,HNO_2 = 2\,NO + HNO_3 + H_2O$$

gebildet werden, es ist jedoch auch möglich, daſs die Verbindung HNO und das Hydroxylamin durch Oxydation mit Salpetersäure Stickoxyd giebt. Das Stickoxydul ist entweder das Product der Zersetzung der untersalpetrigen Säure HNO, oder das der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Hydroxylamin. Der auftretende Stickstoff endlich kann als das Product der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Ammoniak angesehen werden. Zur Begründung dieser theoretischen Voraussetzungen ist ein genaues Studium der Einwirkung dieser verschiedenen Reductionspro-

(1) Chem. Soc. J. 1877, **2**, 54.

ducte auf einander unter allen Bedingungen, welche in Wirklichkeit eintreten können, nothwendig. Bevor Sie jedoch diese schwierige und umfangreiche Aufgabe unternehmen, erscheint es Ihnen wünschenswerth, eine genauere Kenntnifs von der Natur und Menge der bei der Einwirkung der *Salpetersäure auf Metalle* auftretenden gasförmigen Verbindungen zu besitzen und haben Sie daher als ersten Theil dieser Untersuchungen Ihre in dieser Richtung angestellten Versuche veröffentlicht. Die wesentlichsten Resultate sind in folgender Tabelle auszugsweise zusammengestellt :

Gewicht des Metalls	Temperatur	Stärke der Säure	ccm von erhaltenem Gas	Procentische Zusammensetzung des Gasgemisches			ccm von Gas auf das Atomgewicht, d. h. auf die 2 H äquivalente Menge			
				NO	N_2O	N_2	Total	NO	N_2O	N_2
0,3215 Kupfer	15°	1 : 1	43,48	98,17	0,92	0,91	8574	8417	78	78
0,920 „	13°	1 : 2	221,63	98,26	0,99	0,75	15272	15007	151	114
0,2285 „	90°	1 : 2	51,40	97,23	1,82	0,95	14261	13866	259	136
0,329 „	12°	1 : 4	63,27	94,28	3,57	2,15	12192	11494	435	263
0,325 „	16°	1 : 8	66,16	71,39	20,74	7,87	12845	9234	2664	947
0,459 „	10°	1 : 2 gesättigt mit CuN_2O_6	80,16	87,80	9,74	2,46	11072	9721	1078	273
0,410 „	18°	1 : 2 u. 5 g NH_4NO_3	114,52	30,92	1,96	67,12	17708	5475	348	11885
0,400 Silber	11°	1 : 2	17,78	97,18	—	2,82	9601	9330		271
0,400 Zink	5°	1 : 8	85,38	46,05	49,86	4,09	5741	2648	2862	236
0,400 „	5°	1 : 4	34,39	49,08	47,60	3,32	5588	2742	2659	187
0,400 „	7°	1 : 2	31,30	45,30	49,90	4,80	5086	2304	2538	244
0,221 „	90°	1 : 2	19,31	51,83	39,99	8,18	5679	2946	2271	462
0,3455 „	15°	1 : 1	22,88	31,23	59,56	9,21	4210	1314	2507	389
0,321 „	15°	1 : 0	15,68	0,95	78,29	20,76	3175	31	2485	659
0,179 „	12°	1 : 4 u. mit NH_4NO_3 ges.	48,35	—	2,97	97,03	17557	—	521	17036

0,3655 Cadmium	18°	1 : 2	85,05	79,00	17,74	3,26	10740	8485	1905	350
0,3085 Magnesium	12°	1 : 2	67,81	17,87	61,55	20,58	5275	944	3246	1085
0,251 Eisen	16°	1 : 1	54,22	91,68	1,28	7,04	8064	7892	104	567
0,3975 „	18°	1 : 2	68,86	88,77	6,26	4,97	5997	5823	875	299
0,400 „	10°	1 : 4	57,12	86,27	9,59	4,14	5880	4598	551	221
0,318 „	12°	1 : 8	50,80	93,87	3,43	2,70	5904	5542	202	160
0,200 „	9°	1 : 12	30,81	91,28	4,45	4,27	5638	5146	252	242
0,2855 Nickel	18°	1 : 2	7,76	5,87	83,81	11,82	1985	104	1612	219
0,4295 Kobalt	18°	1 : 2	7,98	5,71	79,23	15,06	1090	68	863	164
0,265 Indium	15°	1 : 2	29,43	90,57	4,49	4,94	8395	7608	376	416
0,141 Aluminium	60 bis 65°	1 : 1	78,4	97,0	0,7	2,3	15290	14831	—	—
0,4185 Zinn	14°	1 : 0	21,54	1,08	85,14	13,78	3073	34	2616	423
0,414 „	15°	1 : 1	31,02	16,88	73,82	9,80	4420	724	3263	433
0,404 „	11°	1 : 2	35,17	22,37	67,78	9,85	5136	1148	3481	506
0,415 „	11°	1 : 8	4,66	3,27	85,02	11,80	3812	106	2816	890
0,381 Blei	14°	1 : 2	10,56	51,23	41,47	7,30	5787	2989	2879	419
0,3065 Thallium	30°	1 : 2	6,42	69,78	19,15	11,07	8546	5963	1686	947

Berthelot (1) hat die Versuche von Schönbein (2) auf Grund derer die Möglichkeit einer directen *Oxydation des freien Stickstoffs zu salpetriger oder Salpetersäure* angenommen wird, näher geprüft und gefunden, dafs diese Versuche verschiedene Irrthümer einschliefsen, welche hauptsächlich darin bestehen, dafs Kalkwasser aus gewöhnlichem Kalk bereitet nachweisbare Mengen von Calciumnitrat einschliefst und dafs die langsame Oxydation des Phosphors direct Verbindungen des Stickstoffs hervorbringt, die durch blofses Waschen nicht leicht aus dem Gasgemenge entfernt werden können. Er hat daher mittelst des elektrischen Stroms reines Ozon gebildet und statt Kalk-Barytwasser angewandt und hierbei nur Spuren von Salpetersäurebildung wahrnehmen können. Dagegen hat Er die Beobachtungen von Schönbein, dafs bei der langsamen Verbrennung des Phosphors salpetrige Säure gebildet wird, durchaus bestätigt gefunden.

Derselbe (3) hat ferner die auf die Bildung des *salpetrigs. Ammoniaks* unter dem Einflufs des elektrischen Stroms bezüglichen Versuche wiederholt und gefunden, dafs absolut reiner Stickstoff und Wasser, zwischen zwei concentrischen Röhren eingeschlossen und der Einwirkung eines sehr mächtigen Ruhmkorff'schen Inductionsapparats ausgesetzt, allerdings Ammoniumnitrit giebt; aber dieses Resultat scheint unter dem Einflufs schwacher Ströme nicht erhalten zu werden.

Ph. Zöller und E. A. Grete (4) haben zu Prüfung der von Schönbein (5) beobachteten Bildung von *Ammoniumnitrit*, die besonders von Bohlig (6) angezweifelt wurde, ganz reinen Wasserstoff in vollkommen gereinigter Luft unter den nöthigen Vorsichtsmafsregeln verbrannt und stets die Bildung geringer, aber deutlich nachweisbarer Mengen von salpetrigs. Ammoniak wahrgenommen.

(1) Compt. rend. **84**, 61; Bull. soc. chim. [2] **26**, 160; Ann. chim. phys. [5] **12**, 440. — (2) JB. f. 1849, 222. — (3) Bull. soc. chim. [2] **27**, 338; Ann. chim. phys. [5] **12**, 445. — (4) Ber. 1877, 2145. — (5) JB. f. 1862, 94. — (6) JB. f. 1863, 167.

Th. Müntz und A. Schlösing (1) haben Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dafs die *Nitrification* nur eine Folge der Wirkung organisirter Fermente ist. Sie schliefsen diefs daraus, dafs in einem salpetererzeugenden Medium, worin die Nitrification in vollem Gange ist, dieselbe abnimmt und schliefslich ganz aufhört, wenn man die zutretende Luft erst durch Chloroform hindurchstreichen läfst. Dieselbe kann jedoch wieder hervorgerufen werden, wenn eine kleine Menge eines Bodens, in welchem die Salpeterbildung vor sich geht, hinzugefügt wird. — In einer späteren Mittheilung zeigen Sie (2), dafs auch durch Erhitzen der salpeterbildenden Erde auf 100⁰ die Nitrification gänzlich sistirt werden kann. Sie haben dabei die interessante Beobachtung gemacht, dafs in der mit Chloroform getränkten wie in der erhitzten Erde die Absorption des Sauerstoffs nicht aufhört; aber der Stickstoff der verbrannten organischen Substanzen wird nicht mehr in Salpetersäure umgewandelt, sondern er findet sich, wenigstens zum gröfsten Theil, in der Form von Ammoniak in derselben vor. Durch Einsäen der nitrificirenden Keime läfst sich jedoch wieder die ursprüngliche Fähigkeit, Salpetersäure zu bilden, hervorrufen. Sie haben ferner durch Versuche festgestellt, dafs nicht die Porosität der Medien zu den Bedingungen der Nitrification gehört, indem mittelst compacter Kalkstückchen oder kieselhaltigem grobem Sand, die mit einer täglichen Dosis einer aus Zucker, Ammoniumsulfat, Kalium und Calciumphosphat und -sulfat bestehenden Lösung getränkt werden, gleichfalls vollkommene Nitrification erreicht wird. Auch indem man einen durch Baumwolle filtrirten Luftstrom continuirlich durch Kloakenwasser, in welchem Calciumcarbonat suspendirt ist, hindurchstreichen läfst, ist nach einigen Wochen alles Ammoniak verschwunden und hat Nitraten Platz gemacht. Ebenso wird Dünger oder humusreiche Erde, wenn durch einen Luftstrom suspendirt erhalten, vollkommen nitrificirt. Das Meer-

(1) Compt. rend. **84**, 301. — (2) Compt. rend. **85**, 1018.

wasser hat dieselbe Wirkung wie das süſse Wasser; ferner vollzieht sich die Nitrification im Licht wie im Dunkeln.

R. Warrington (1) kann auf Grund eigener Versuche diese neue Theorie der *Salpeterbildung* vollkommen bestätigen. Er findet, daſs antiseptisch wirkende Dämpfe, wie Carbolsäure, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, die Nitrification ganz oder theilweise verhindern, sowie daſs man durch Aussäen von in Salpeterbildung begriffenen Substanzen die Nitrification wieder einzuleiten vermag. Nach Seinen Beobachtungen sollen jedoch nur im Dunkeln die salpeterbildenden Keime zur Wirkung gelangen, im Licht dagegen soll keine Salpeterbildung stattfinden.

J. Donath (2) hat das Verhalten des *Hydroxylamins* gegen alkalische Kupferlösung näher untersucht. Zur Darstellung des Hydroxylamins wählte Er die Methode von Maumené (3), doch erhielt Er bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf das Ammoniumnitrat nur eine schlechte Ausbeute; besser war dieselbe, als Er Natronsalpeter anwandte. Bei der Zersetzung des salzsauren Hydroxylamins durch alkalische Kupferlösung zeigte sich zunächst, daſs der ganze Stickstoffgehalt als Stickoxydul entweicht und daſs nur Spuren von Ammoniak auftreten. Die Oxydation des Hydroxylamins erfolgt also streng nach der Gleichung:

$$2 NH_3O + O_2 = N_2O + 3 OH_2.$$

Derselbe Proceſs wie mit der Kupferlösung wird aber auch bei der Reduction der edlen Metallsalze, der Chrom-, Uebermangan- und Jodsäure vor sich gehen. Aus diesem vollständigen Austritt des Stickstoffs als Stickoxydul, ein Oxydationsproduct, welches bei Aminbasen bis jetzt noch nicht beobachtet wurde, glaubt Er den Schluſs ziehen zu dürfen, daſs es nicht als Hydroxylderivat aufzufassen ist; eine Annahme, die auch schon von Lossen (4) zurückgezogen und von Berthelot (5) aus thermochemischen

(1) Chem. News **36**, 263; vgl. auch A. Müller, Ber. 1877, 789. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **75**, 566. — (3) JB. f. 1870, 272. — (4) Ann. Chem. **182**, 230 Anm. — (5) JB. f. 1876, 89.

Gründen verworfen worden ist. Die Annahme, daſs das Hydroxylamin eher den Oxyden der Phosphine an die Seite zu setzen ist, scheint auch besser die Synthese desselben von Ludwig und Hein (1) mittelst Stickoxyd und nascirendem Wasserstoff, sowie die von Preibisch (2) beobachtete Bildung des Hydroxylamins aus Nitromethan und rauchender Schwefelsäure zu erklären. Mit Rücksicht auf die geringe Flüchtigkeit des Hydroxylamins glaubt Er, daſs seine Formel vielleicht verdoppelt

$$H_2N\langle{}^{O}_{O}\rangle NH_2$$

werden müsse.

H. Grosheintz (3) hat eine Methode der Darstellung *krystallisirter phosphoriger Säure* angegeben. Er leitet die aus dem auf 60° erhitzten Phosphortrichlorid mittelst eines trockenen Luftstroms mitgerissenen Dämpfe desselben durch zwei Flaschen, deren jede etwa 100 g auf 0° abgekühltes Wasser enthält. Nach etwa 4 Stunden ist der Inhalt der ersten Flasche mit Phosphorchlorür gesättigt und in eine dicke Krystallmasse verwandelt. Man entfernt die anhängende Flüssigkeit durch Absaugen, wäscht die Krystalle mit kleinen Mengen eiskalten Wassers und trocknet dieselben schlieſslich im luftleeren Raum.

Th. Salzer (4) hat gefunden, daſs der saure Syrup, welchen man erhält, wenn man theilweise in Wasser eingetauchte Phosphorstücke an der Luft zerflieſsen läſst, die sogenannte Pelletier'sche Säure, auſser phosphoriger Säure und Phosphorsäure, eine zwischen beiden in der Mitte liegende neue Säure *Unterphosphorsäure* enthält. Die letztere läſst sich vermittelst eines verhältniſsmäſsig schwer löslichen sauren Natronsalzes von den beiden anderen Säuren trennen und am besten aus ihrem frisch gefällten Bleisalze durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff im freien Zustand erhalten. Die so dargestellte wässerige Lösung von Unterphosphorsäure ist eine stark saure, farb- und geruchlose Flüssig-

(1) JB. f. 1869, 234. — (2) JB. f. 1873, 312. — (3) Bull. soc. chim. [2] 27, 433. — (4) Ann. Chem. 187, 322.

keit, die ohne Nachtheil längere Zeit gekocht werden kann. Will man sie jedoch bis zur Syrupconsistenz concentriren, so darf gegen das Ende nur eine niedere Temperatur (30°) angewendet werden, indem sie sich sonst in phosphorige Säure und Phosphorsäure zu zerlegen beginnt. Ein krystallisirtes Hydrat oder das Anhydrid derselben darzustellen ist Ihm bis jetzt noch nicht gelungen. In ihrem Verhalten gegen Reagentien steht sie zwischen der phosphorigen Säure und Phosphorsäure. Die wässerige Lösung ist vollkommen luftbeständig und wird auch von concentrirten Säuren in der Kälte nicht verändert, wird sie jedoch mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so zerfällt sie bei einer gewissen Concentration in phosphorige Säure und Phosphorsäure; gegen Salpetersäure verhält sie sich merkwürdiger Weise ganz ähnlich. Mit molybdäns. Ammoniak und Salzsäure entsteht weder in der Kälte noch in der Wärme der bekannte gelbe Niederschlag, wird jedoch wie üblich die Molybdänsäurelösung mit Salpetersäure angesäuert, so bleibt zwar in der Kälte die Flüssigkeit noch klar, beim Erwärmen tritt aber sofort die Bildung von gelbem phosphormolybdänsaurem Ammon ein. Gegenüber anderen Oxydationsmitteln verhält sie sich gleichfalls sehr indifferent. Wasserstoffhyperoxyd, Kaliumdichromat, Chlor oder Jod sind ohne Wirkung, eben so wenig werden die Auflösungen von Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Platinchlorid reducirt oder gefällt. Mit Silbernitrat entsteht ein weifser Niederschlag, welcher selbst bei Siedhitze nicht geschwärzt wird, gegen Licht unempfindlich ist und sich in überschüssiger Salpetersäure und Ammoniak löst. Nur das übermangans. Kali macht eine Ausnahme, welches in saurer Lösung beim Erwärmen rasch entfärbt wird, indem gewöhnliche Phosphorsäure entsteht. Auch gegen Reductionsmittel verhält sich dieselbe sehr beständig. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Zink und Schwefelsäure sind ohne jede Einwirkung. Ueber das Verhalten gegen andere Reagentien ist noch Folgendes zu erwähnen. Mit einer kalt gesättigten Lösung von essigsaurem Natron entsteht ein krystallinischer Niederschlag von saurem Hypophosphat; Chlornatriumlösung wird nicht getrübt; Kalk- und Barytwasser werden weifs,

Chlorcalcium- und Chlorbaryumlösung aber nicht gefällt; mit schwefelsaurer Magnesia entsteht erst auf Zusatz von Ammoniak ein Niederschlag, der auf genügenden Zusatz von Salmiak wieder verschwindet; Alaun- und Zinklösung werden ebenfalls erst auf Zusatz von Ammoniak gefällt; schwefels. Eisenoxydul erzeugt einen geringen, Eisenchlorid einen reichlichen weifsen Niederschlag; essigs. und salpeters. Blei fällen sie weifs; der auf Zusatz von Kupfersulfat entstehende bläuliche Niederschlag verändert sich beim Kochen nicht; Quecksilberchlorid fällt sie nicht, salpeters. Quecksilberoxyd- und -oxydul dagegen weifs. Die Salze der Unterphosphorsäure verhalten sich im Allgemeinen ähnlich denen der phosphorigen und unterphosphorigen Säure, sind aber leicht durch ihr Verhalten gegen Chamäleon und Silberlösung, sowie durch ihre gröfsere Beständigkeit zu unterscheiden. Bei höherer Temperatur werden sie zersetzt, indem Wasserstoff oder Phosphorwasserstoff entweicht und Phosphormetall oder phosphors. Salz oder eine Mischung beider zurückbleiben; wasserfreie Salze können auch einfach durch Aufnahme von Sauerstoff in Phosphate übergehen. Die Reactionen sind fast dieselben wie die der freien Säure, nur dafs in vielen Fällen Niederschläge sich bilden, die bei Anwendung der freien Säure nicht entstehen. Die Zusammensetzung der wasserfrei gedachten Säure ist PO_2 oder P_2O_4 und des zweibasischen Hydrats PO_3H_2 oder $P_2O_6H_4$. Von Salzen hat Er die Natronsalze genauer untersucht. *Saures Natriumhyposphosphat* $PO_3HNa + 3 H_2O$, wird am besten erhalten, wenn man den ursprünglichen, aus dem Gemisch der verschiedenen Säuren des Phosphors bestehenden Syrup in zwei Hälften theilt, die eine mit kohlens. Natron neutralisirt und dann die andere zusetzt; es scheiden sich zuerst feine federartige Krystalle, später büschelartig gruppirte Nadeln aus, welche durch Umkrystallisiren das reine Salz liefern. Es bildet schief rhombische Tafeln, welche an ihren scharfen Kanten häufig so stark abgestumpft sind, dafs scheinbar hexagonale Tafeln entstehen. Dieselben sind von K. Haushofer (1) krystallographisch be-

(1) a. a. O. und Zeitschr. Kryst. 1, 620.

stimmt worden. Krystallsystem : monoklin; Axenverhältniſs a : b : c = 1,9964 : 1 : 2,0104. Neigung der Klinodiagonalen zur Verticalaxe = 53°14'; beobachtete Flächen ∞P, $0P$, $\frac{P}{2}$, $2P\infty$. Die einfachsten Krystalle entsprechen der Combination ∞P, $0P$, tafelförmig durch Vorwalten von $0P$; bei gröſseren Krystallen stellt sich dazu die positive Hemipyramide $\frac{P}{2}$ ein, welche jedoch stets hemiedrisch nur an der rückwärtigen Hälfte der Krystalle ausgebildet ist. Die Ebene der optischen Axen liegt im klinodiagonalen Hauptschnitt, die Mittellinie fast rechtwinkelig auf $0P$. Das saure unterphosphors. Natron löst sich erst in 45 Thl. kaltem und 5 Thl. warmem Wasser. Beim gelinden Erwärmen verliert es sein Krystallwasser und fängt dann an zu spratzen, indem Wasserstoff entweicht, der sich entzündet und Metaphosphat zurückbleibt. An der Luft ist es vollkommen unveränderlich. Von Alkohol wird es nicht gelöst, aber in Folge von Wasserentziehung undurchsichtig, ebenso von conc. Schwefelsäure; in verdünnter Schwefelsäure löst es sich sogar leichter als in reinem Wasser. *Neutrales Natriumhypophosphat* PO_3Na_2, $5H_2O$ scheidet sich in seideglänzenden, federartigen, unter dem Mikroskop als sechsseitige Säulen erscheinenden Krystallen, die im trockenen Zustand luftbeständig sind, beim Erwärmen viel Krystallwasser verlieren und beim stärkeren Erhitzen ohne Feuererscheinung, unter Verbreitung von etwas Phosphorgeruch, in eine weiſse undurchsichtige Masse übergehen. Es löst sich in etwa der 30 fachen Menge kaltem, viel leichter in heiſsem Wasser auf; die Lösung reagirt alkalisch und giebt beim Eindampfen nicht mehr das ursprüngliche Salz, sondern ein Gemisch von neutralem und saurem Hyposphosphat. *Bleihypophosphat* PO_3Pb; wird durch Fällen des sauren unterphosphors. Natrons mit Bleiacetat erhalten; es ist ein weiſses, in Wasser, Essigsäure und Unterphosphorsäure unlösliches, in verdünnter Salpetersäure lösliches Pulver; es läſst sich bis 120° erhitzen ohne eine Veränderung zu erleiden; bei höherer Temperatur verglimmt es zu einem schwarzen Pulver.

Krauthausen (1) hat Seine Erfahrungen über die Darstellung der *Phosphorsäure* durch Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure ausführlich mitgetheilt. Die besten Resultate erhält man nach Ihm, wenn die zur Anwendung kommende Salpetersäure genau das spec. Gew. 1,197 hat. Ist es gröfser, so ist die Einwirkung zu heftig, ist es geringer, so wird die Oxydation des Phosphors ungemein verlangsamt.

H. B. Parsons (2) hat die Wirkung des *Arsenwasserstoffs* auf verschiedene Säuren näher untersucht und gefunden, dafs derselbe ein verhältnifsmäfsig schwach wirkendes Reductionsmittel ist. *Oxalsäure* wird von demselben nicht verändert, *salpetrige Säure* giebt Stickoxyd, indem gleichzeitig arsenige Säure und Arsensäure gebildet werden. Auf *Schwefelwasserstoff* ist es ohne Einwirkung; mit *schwefliger Säure* bilden sich metallisches Arsen und wahrscheinlich niedere Sulfide desselben; mit *Chlor-*, *Brom-*, *Jodwasserstoff*, mit *Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure*, mit *Sulfocyansäure* findet keine Reaction statt. Freies *Chlor*, *Brom* und *Jod* giebt ein Gemenge von arseniger und Arsensäure neben Halogenwasserstoff, *unterchlorige Säure* verhält sich ähnlich; *Chlorsäure* ist in neutraler und saurer Lösung ohne Einwirkung, in alkalischer entsteht Arsen und Chlormetall; *Jodsäure* giebt arsenige Säure und freies Jod, *unterphosphorige Säure* giebt keine Reaction. *Uebermangansäure* giebt in neutraler Lösung arsenige Säure und Manganoxyde, in alkalischer aufserdem noch Arsensäure, in saurer Lösung arsenige und Arsensäure neben Manganoxydulsalz. *Chromsäure* wird in neutraler und saurer Lösung nicht verändert, in alkalischer entsteht Arsen und Chromoxyd.

L. Dieulafait (3) hat kleine Mengen von *Borsäure* als einen normalen Bestandtheil des Meerwassers nachgewiesen und in Folge dessen das Vorkommen der Borsäure in den „lagoni“ von Toscana, in anderer als der bisher üblichen, von Dumas her-

(1) Arch. Pharm. [3] **10**, 410. — (2) Chem. News **35**, 235. — (3) Compt. rend. **85**, 605; Ann. chim. phys. [5] **12**, 318.

rührenden Weise (Vorhandensein von einem Borsulfid und Zersetzung desselben durch die Wasserdämpfe) erklärt. Er nimmt an, dafs die Quelle der Borsäure in Toscana in der dort vorhandenen Tertiärformation liege, dafs in der von den Suffioni durchdrungenen salzhaltigen Schichte dieser Formation, wie in Stafsfurt, Magnesiumborat vorhanden sei, dafs sich in Folge der heifsen Dämpfe Magnesiumchlorid zersetze, die so entwickelte Salzsäure die Borsäure frei mache, welche dann mit den Wasserdämpfen hinweggeführt werde. Die vulkanischen Erscheinungen, denen man bis dahin das Auftreten der Borsäure zugeschrieben hat, haben nach Ihm absolut nichts damit zu thun, sondern dieselbe wie auch die anderen Producte, welche sie begleiten, sind (mit Ausnahme der Kohlensäure) durch die Zersetzung von salzartigen Ablagerungen zu erklären.

A. Ditte (1) hat einige Eigenschaften der *Borsäure* genauer festgestellt. Die krystallisirte Säure löst sich sehr rasch und unter Temperaturerniedrigung in Wasser auf. 1 Aequivalent (62 g) absorbirt 3187 cal, um eine nahezu gesättigte Lösung zu geben. Dieselbe aufs Neue mit Wasser zusammengebracht, verschluckt nur noch wenig Wärme, 241 cal. Die wasserfreie Borsäure zeigt dagegen mit Wasser zusammengebracht eine lebhafte Wärmeentwicklung, die sich bis zum Sieden des Wassers steigern kann. Die bei der Bildung des Trihydrats entwickelte Wärme ergiebt sich aus der beobachteten, plus der beim Lösen des Hydrats absorbirt werdenden Wärme gleich 6300 cal, ein directer Versuch mit einer gesättigten Borsäurelösung ausgeführt ergab 6208 cal. Das spec. Gewicht ist :

	des Anhydrids	des Hydrats
bei 0°	1,8766	1,5463
„ 12°	1,8476	1,5172
„ 60°	—	1,4165
„ 80°	1,6988	1,3828.

Das spec. Gew. des Hydrats berechnet sich unter der Annahme,

(1) Compt. rend. 85, 1069.

dafs es aus Anhydrid und festem Wasser zusammengesetzt sei, gleich 1,3003, also niedriger, als dem gefundenen Werth entspricht, was auf eine Contraction und dementsprechende Wärmeentwicklung hinweist. Doch ist die Contraction, welcher 2983 cal entsprechen, nicht genügend, um alle entwickelte Wärme auf Rechnung derselben zu setzen. Er hat schliefslich noch die Löslichkeit derselben im Wasser bestimmt. 1 l Wasser löst :

	Hydrat	Anhydrid
bei 0°	19,47	11,00
„ 12°	29,20	16,50
„ 20°	39,92	22,49
„ 40°	69,91	39,50
„ 62°	114,16	64,50
„ 80°	168,15	95,00
„ 102°	291,16	164,50.

In verdünnter Salzsäure ist sie noch leichter löslich als in reinem Wasser, doch scheint eine Verbindung zwischen beiden Säuren nicht zu existiren. Die Bildung des Borsäurehydrats scheint ihm zu einem geeigneten Vorlesungsversuch zu dienen, um die bei chemischen Reactionen auftretende Wärmeentwicklung zu demonstriren.

H. Schiff (1) hat, nach vergeblichen Versuchen bei der Zersetzung des Borsäureäthers durch Feuchtigkeit *glasartige Borsäure* zu erhalten, ähnlich wie diefs Ebelmen (2) bei der Kieselsäure durch Zersetzung des Kieselsäureäthers gelungen ist, durch Zufall eine solche eigenthümliche Zersetzung des Borsäureäthers beobachtet. Aethylborat, welches in einem gut schliefsenden Stöpselglas, dessen ziemlich dicker Hals einen Sprung bekommen hatte, aufbewahrt war, hatte sich nach zweijährigem Aufbewahren in eine ziemlich harte, fast farblose, durchsichtige, glasartige Masse verwandelt, während der Rand des Sprunges mit krystallisirter Borsäure umkleidet war. Die glasige Masse besafs fol-

(1) Ber. 1877, 891; Ann. Chem. 189, 162; Gazz. chim. ital. 7, 356. — (2) Ann. Chem. Pharm. 57, 334.

gende Eigenschaften. Ein in eine Spitze ausgezogener Glasstab dringt nicht in dieselbe ein, ohne sie zu zersplittern, bei — 25 bis 30° wird sie transparenter, andererseits schwach opalisirend, wenn sie auf 150° allmählich erhitzt wird, nimmt aber beim Erkalten wieder die vorherige Transparenz an. Zwischen 140° und 150° entstand unter schwachem Knall ein bis in die Mitte reichender Sprung. In Alkohol gelöst und angezündet verbrennt sie mit viel intensiverer grüner Flamme, als die gewöhnliche Borsäurelösung. Was die Zusammensetzung anbetrifft, so kann sie weder das Anhydrid noch das Trihydrat der Borsäure sein, sondern sie mufs ein wasserarmes Polyborsäureanhydrid oder ein äthylarmer Polyborsäureäther sein, ähnlich dem schon früher von Ihm (1) beim Erhitzen des Aethylmonoborats auf 280° erhaltenen glasartigen Aethyltriborat $B_3(C_2H_5)O_5$.

W. Skey hat beobachtet (2), dafs jede natürliche oder künstliche Fläche des *Graphits*, welche einige Zeit der Luft ausgesetzt war, aus einer schwach angesäuerten Jodkaliumlösung Jod frei macht; 2) dafs der Graphit durch Erhitzen, oder durch Waschen mit Ammoniak oder anderen alkalischen Flüssigkeiten diese Fähigkeit verliert; 3) dafs er dieselbe wieder erhält, wenn er wieder kurze Zeit der Luft unterworfen, oder der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff ausgesetzt, oder eine kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Siedhitze digerirt wird; 4) dafs solcher Graphit, welcher Jod frei macht, auch eine energische Wirkung auf Quecksilber ausübt und bei Gegenwart von Salzsäure Quecksilberchlorür bildet; 5) dafs Platin an der Stelle von Graphit mit denselben Resultaten substituirt werden kann. Auch Silber und Gold scheint Jod aus seinen Lösungen frei zu machen, nur in geringerem Grade. Salpetersäure übt auf Graphit oder Platin dieselbe Wirkung aus, wie ein Aussetzen der Luft; ein noch so langes Auswaschen beeinträchtigt diese Wirkung nicht, und zeigt dadurch, dafs die Säure von den betreffenden Flächen ab-

(1) JB. f. 1865, 468; f. 1867, 552. — (2) Chem. News 26, 60.

sorbirt und hartnäckig zurückgehalten wird. Eben deshalb läfst sich jedoch mit Sicherheit nicht entscheiden, ob die Wirkung des der Luft ausgesetzten Platins oder Graphits von dem absorbirten Sauerstoff allein, oder von gebildeter Salpetersäure resp. salpetriger Säure herrührt.

Die freiwillige Entzündung von Kohlen (1) an Bord von Schiffen ist Gegenstand der Untersuchung einer besonderen Commission gewesen, welche einen Bericht darüber erstattet hat. Derselbe führt die Möglichkeit einer Selbstentzündung auf bekannte Ursachen (Gegenwart leicht oxydirbarer Substanzen, Pyrite u. dgl., Verdichtung von Gasen in den Poren der feinvertheilten Kohle u. s. w.) zurück und theilt einige Verhaltungsmafsregeln zur Verhütung solcher Fälle mit.

W. Heintz (2) macht auf die *reducirende Wirkung der Knochenkohle* gegenüber Platin- und Eisenchlorid aufmerksam, die Er Seinen Versuchen zu Folge auf einen Wasserstoffgehalt der Kohle zurückzuführen glaubt.

L. Liebermann (3) hat beobachtet, dafs beim Hindurchfiltriren einer grofsen Anzahl von neutralen Salzlösungen durch eine Schicht von *Thierkohle* ein saures Filtrat erhalten wird. Er erklärt diefs auffallende Verhalten durch die Annahme, dafs die Thierkohle die Salze geradezu in Basis und Säure zu spalten vermöge und dafs die freigewordene Säure nun von der nachfliefsenden Flüssigkeit in gröfserer Menge deplacirt werde, als die Base, für welche die Kohle eine gröfsere Anziehung ausübe. Welche Kräfte die Spaltung einer neutralen Verbindung bewirken, läfst sich vorderhand noch nicht feststellen.

M. Lorin (4) hat ältere und neuere Versuche über die Bildung von *Kohlenoxyd* beim Erhitzen von ameisens. Ammoniak (5), bei der Zersetzung der Ameisensäure unter dem Einflufs der conc. Schwefelsäure oder anderer wasserentziehender Körper (6),

(1) Ann. Min. 1876, **10**, 626. — (2) Ann. Chem. **187**, 227. — (3) Wien. Acad. Ber. 1877 (2. Abth.) **75**, 331. — (4) Monit. scientif. [3] **7**, 974. — (5) JB. f. 1864, 311. — (6) JB. f. 1876, 214.

bei der Einwirkung von Oxalsäure auf mehratomige Alkohole (1) u. s. w., noch einmal ausführlich zusammengestellt.

C. Böttinger (2) hat gefunden, dafs *Kohlenoxyd* von wasserfreier und abgekühlter Blausäure lebhaft absorbirt wird. Versetzt man darauf die Flüssigkeit mit conc. Salzsäure, so erfolgt selbst beim Durchschütteln keine Mischung, sondern es bilden sich zwei Schichten. Wird das Gefäfs aus der Kältemischung genommen, so entwickelt sich ein stetiger Strom von reinem Kohlenoxyd.

P. Truchot (3) hat den *Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft* bestimmt. Aus 49 Kohlensäurebestimmungen, welche Er vom 7. Januar bis 14. April in Clermont ausführte, ergaben sich als Grenzwerthe an schönen Tagen 2,1 und 4,2, im Mittel 3,3, an Regentagen 4,2 und 5,1, im Mittel 4,6, und an Tagen, wo der Boden mit Schnee bedeckt war 4,4 und 8,7, im Mittel 5,6 Vol. Kohlensäure auf 10000 Vol. Luft. Weitere Beobachtungen zeigten, dafs bei Abnahme des Luftdrucks der Gehalt an Kohlensäure stieg, wahrscheinlich weil dann ein Theil der kohlensäurereichen Bodenluft in die Atmosphäre entweicht. Den hohen Kohlensäuregehalt der Luft, wenn die Erde mit Schnee bedeckt ist, erklärt Er dadurch, dafs 1 k Schnee 25,5 cbcm Kohlensäure aus der Atmosphäre dem Boden zuführt.

C. Cassius (4) hat mittelst einer Leimgallerte den *Schwefelkohlenstoff* in feste Form übergeführt und dieses Präparat als Mittel gegen die *Phylloxera* empfohlen.

E. Monier (5) hat durch die allmähliche Einwirkung einer verdünnten Oxalsäurelösung auf eine Lösung von kiesels. Natron, wie sie beim Schichten der beiden Lösungen stattfindet, beobachtet, dafs die an der Berührungsfläche ausgeschiedene *Kieselsäure* eine grofse Härte annimmt; der so erhaltene wasserhaltige

(1) JB. f. 1865, 298. — (2) Ber. 1877, 1122. — (3) Dingl. pol. J. **226**, 555 aus Annales agronomiques 1877, 69. — (4) Compt. rend. **85**, 748; über von F. Rohart geltend gemachte Prioritätsansprüche siehe Compt. rend. **85**, 841 und die Widerlegung derselben durch Cassius siehe Compt. rend. **85**, 933. — (5) Compt. rend. **85**, 1053.

Quarz ist härter als Glas, decrepitirt zur Rothgluth erhitzt wie Kochsalz und verwandelt sich dabei in einen weifsen Sand; er löst sich in kochender Kalilösung, die durchscheinenden Lamellen, welche man auf dieser Kieselsäurekruste findet, werden an trockener Luft theilweise opak, nehmen jedoch im Wasser ihre Durchsichtigkeit wieder an; das spec. Gew. fand Er zu 1,97.

Metalle.

W. Skey (1) hat gefunden, dafs die *freien Alkalien und ihre neutralen kohlensauren Salze* nicht so unlöslich in Aether sind, als man gewöhnlich anzunehmen pflegt. Beim Schütteln einer wässerigen Lösung eines Alkalis mit Aether wird nach dem Verdunsten desselben stets ein alkalisch reagirender Rückstand erhalten und auch beim Zusatz von trockenem Kalihydrat zu vollkommen trockenem Aether wird nach dem Verdunsten desselben ein Rückstand erhalten, der deutlich alkalisch reagirt.

A. Etard (2) empfiehlt zur Darstellung der *alkalischen Nitrite* die Reduction der Nitrate durch Zusammenschmelzen derselben mit gleichen Molekülen getrocknetem Kalium-, oder Natriumsulfit :

$$NO_3K + SO_3K_2 = NO_2K + SO_4K_2.$$

Nach dem Schmelzen wird die Masse gepulvert und das reine Nitrit entweder durch Ausziehen mit Alkohol, oder durch Auskrystallisiren der Sulfate gereinigt.

P. Claesson (3) hat die von Thomsen (4) aus Seinen thermochemischen Untersuchungen gefolgerte Ansicht, dafs nur das *Alkalisulfhydrat* auf nassem Wege dargestellt werden könne, indem das eigentliche *Sulfid* bei der Lösung stets in ein Gemenge von Oxyd- und Sulfhydrat zerfalle, mit der von Kolbe (5) ver-

(1) Chem. News **26**, 48. — (2) Bull. soc. chim. [2] **27**, 434. — (3) J. pr. Chem. [2] **15**, 218. — (4) JB. f. 1870, 120; vgl. auch JB. f. 1872, 238. — (5) JB. f. 1871, 209.

theidigten Ansicht, dafs die Alkalisulfide auch auf nassem Wege gebildet und in Lösung existiren können, allerdings durch Wasser eine partielle Zersetzung erleiden, in Einklang zu bringen versucht. Die von Kolbe für die Richtigkeit Seiner Ansicht geltend gemachte Beobachtung, dafs bei der Einwirkung einer wässerigen Lösung von Alkalisulfid auf ätherschwefelsaures Salz Aethylsulfid entstehe, lasse sich auch durch die Annahme, das gelöste Sulfid sei ein Gemenge von Oxyd- und Sulfhydrat erklären, denn wie Er gezeigt hat (s. d. organischen Theil des Berichts), bildet sich leicht Natriummercaptid, wenn Mercaptan zu einer Lösung von Natronhydrat hinzugesetzt wird. Das Auftreten von Schwefeläthyl könne daher auch davon herrühren, dafs bei der Einwirkung einer wässerigen Lösung von Alkalisulfid auf die ätherschwefels. Salze zuerst Mercaptan gebildet werde, welches zum Theil als solches fortgehe, zum Theil sich mit dem Natronhydrat zu Natriummercaptid umsetze, das dann sehr leicht, wovon Er sich durch einen besondern Versuch überzeugt hat, auf ätherschwefels. Salze unter Bildung von Schwefeläthyl einwirke. Die Kolbe'sche Beobachtung, dafs je mehr Wasser zugegen sei, desto mehr Mercaptan gebildet werde, stimme auch gut mit dieser Erklärung überein; denn es sei einleuchtend, dafs die Reaction des Mercaptans auf das Natronhydrat um so unvollständiger sei, je verdünnter die Lösung sei. Dafs überhaupt Schwefelwasserstoff und Wasser eine reciproke Affinität ausüben, geht aus den Versuchen von Schöne (1) hervor, nach denen eine Lösung von Kaliumsulfhydrat beim Kochen die Hälfte ihres Schwefelwasserstoffs verliert, indem sich Oxydhydrat bildet, und dasselbe ist der Fall bei Anwendung von sulfhydratfreiem Kaliumsulfid. Aus diesem Grunde mufs auch bei der Darstellung von Mercaptan bald der Fall eintreten, dafs die Lösung neben Sulfhydrat auch Oxydhydrat enthält, wodurch aber die Bedingungen zur Aethylsulfidbildung gegeben sind. Und in der That enthält, wie die Erfahrung lehrt, das rohe Mercaptan oft bis zu 20 Proc. Aethylsulfid.

(1) JB. f. 1867, 187.

T. W. Clarke (1) hat das spec. Gew. *alkalischer Fluoride* bestimmt :

LiFl = 2,295 bei 21,5°;		NaFl = 2,558 bei 14,5°;
KFl = 2,096 „ 21,5°;		RbFl = 3,102 „ 17°.

Die Bestimmung des Rubidiumfluorids ist jedoch, da sie mit einer zu kleinen Quantität ausgeführt werden mufste, nicht ganz zuverlässig.

G. St. Johnson (2) ist es gelungen, durch langsames Verdunsten über Schwefelsäure einer gesättigten Lösung von Jod in Jodkalium *Kaliumtrijodid* KJ_3 in glänzenden, dunkelblauen, prismatischen, oft zwei Zoll langen Krystallen darzustellen. Die Krystalle sind sehr hygroskopisch und zerfliefsen nach kurzer Zeit vollständig zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, sie sind auch löslich in Alkohol; ihr spec. Gew., das wegen der grofsen Zerfliefslichkeit nur schwer festzustellen ist, wurde im Mittel gleich 3,498 bei 15° C. gefunden. Vorsichtig erhitzt schmilzt das Salz bei 45°, bei höherer Temperatur wird Jod entwickelt und Jodkalium bleibt zurück.

Nach T. Fairley (3) läfst sich *Natriumhyperoxyd* leicht erhalten, wenn man zu einer etwa 20proc. Lösung von Natronhydrat eine Lösung von 5proc. Wasserstoffhyperoxyd und dann 80proc. Weingeist in mäfsigem Ueberschufs hinzusetzt, wobei sehr rasch ein krystallinischer Niederschlag von wasserhaltigem Natriumperoxyd sich ausscheidet, der möglichst rasch von der Flüssigkeit getrennt werden mufs. Die schön perlglänzenden Krystalle, die oft von beträchtlicher Gröfse als durchsichtige biegsame glimmerähnliche Tafeln erhalten werden, haben die Zusammensetzung $Na_2O_2 + 8\,H_2O$ und sind identisch mit den von Harcourt (4) beim Verdunsten der wässerigen Lösung des wasserfreien Natriumdioxyds erhaltenen. Beim Erhitzen verlieren sie etwa $7\,H_2O$ und 1 O, indem sie in Natronhydrat übergehen. Bei der Darstellung ist darauf zu achten, dafs das Na-

(1) Sill. Am. J. [3] **13**, 291. — (2) Chem. Soc. J. 1877, **1**, 249. — (3) Chem. Soc. J. 1877, **1**, 125. — (4) JB. f. 1861, 169.

tronhydrat vorwaltet, weil durch einen Ueberschufs von Wasserstoffhyperoxyd die Bildung dieser Krystalle oft ganz verhindert werden kann.

E. Bevan (1) hat beobachtet, dafs *Chlornatrium* in heifser Chlorwasserstoffsäure gelöst beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen sich ausscheidet. Dieselben enthalten Wasser (94,5 Procent NaCl und 5,48 Procent H_2O) und scheinen nach einiger Zeit in die gewöhnliche Form des wasserfreien Salzes überzugehen.

E. Chevreul (2) hat beim Zusammenkrystallisiren der Lösungen von *Chlorammonium mit Chlorkalium oder Chlornatrium* Doppelverbindungen erhalten, deren Zusammensetzung je nach dem Verhältnifs des angewandten alkalischen Chlorids zum Chlorammonium eine wechselnde war. Beim Chlorkalium wurden stets, mochte dasselbe gegenüber dem Chlorammonium im Ueberschufs sein oder umgekehrt, solche Doppelverbindungen beobachtet; beim Chlornatrium dagegen zeigte es sich, dafs wenn die Menge der Chlorammoniums das Verhältnifs gleicher Mol. überschreitet, nur dieses aus der gemischten Lösung herauskrystallisirt.

J. Iwanoff (3) hat das Verhalten von *Chlorlithiumlösungen* zu dem Boden näher untersucht. Aus den angeführten Analysen geht hervor, dafs die zu diesen Versuchen verwendete Erde unter den angegebenen Versuchsbedingungen 17 bis 21 Proc. Lithium absorbirt und dafür eine beinahe äquivalente Menge von Chlorcalcium, Chlormagnesium und Chlornatrium, dagegen nur Spuren von Chlorkalium abgiebt. Beim Vergleich mit den von derselben Erde aufgenommenen Quantitäten Chlornatrium und Chlorkalium zeigte es sich, dafs die Quantität des aufgenommenen Lithiums der des Natriums sehr nahe kommt, aber bedeutend geringer ist, als wie die des Kaliums.

F. Stolba (4) hat über die Darstellung des *Monorubidiumdioxalats* $RbHC_2O_4 + C_2H_2O_4 + 2 H_2O$, das sich zur Darstellung anderer Rubidiumverbindungen besonders gut eignet, Mit-

(1) Chem. News 35, 17. — (2) Compt. rend. 85, 493. — (3) Ber. 1877, 709. — (4) Sitzungsber. d. böhm. Ges. d. Wissensch. 1877, 6. Heft.

theilung gemacht. Man erhält dasselbe am besten aus dem Rubidiumalaun, indem man 100 g desselben und 72,6 g krystallisirter Oxalsäure und 170 ccm Wasser bei Siedhitze auf einander einwirken läfst. Beim Abkühlen scheidet sich dann das Dioxalat fast vollständig aus. Bei Anwendung von weniger Oxalsäure scheidet sich nichts oder nur wenig Oxalat aus, bei mehr Oxalsäure wird die Menge derselben unnöthig vermehrt. Ueber die Eigenschaften des Rubidiumdioxalats macht Er folgende Angaben. Beim langsamen Verdunsten erhält man es in durchsichtigen, flächenreichen, schön prismatischen Krystallen, die ähnlich der Kaliumverbindung triklinisch zu sein scheinen, beim Erkalten einer heifsen conc. Lösung erhält man durchscheinende blätterige, vielfach verwachsene Krystallaggregate; sie werden bei 100° getrocknet milchweifs, verwittern nicht merklich an trockener Luft, das spec. Gew. des zerriebenen Salzes ist gleich 2,1246 bei 18°. Bei der Siedhitze sehr leicht löslich, braucht es bei 21° 47 Thl. Wasser. Die Dichte der bei 21° gesättigten Lösung ist 1,0111, die Löslichkeit in Weingeist ist gering. Beim Glühen wird es in Rubidiumcarbonat übergeführt.

G. Brügelmann (1) hat die *Oxyde des Baryums, Strontiums und Calciums* durch starkes Glühen ihrer Nitrate in einem Porcellankolben im krystallisirten Zustande dargestellt. Besonders gelingt es, Kalkkrystalle von solcher Gröfse zu erhalten, dafs sie schon mit blofsem Auge deutlich als Würfel mit schön glänzenden Flächen zu erkennen sind. Der Strontian und Baryt geben weniger gut ausgebildete Krystalle, doch lassen sich unter dem Mikroskop leicht die Würfelflächen, und zwar ausschliefslich Würfelflächen erkennen. Bezüglich ihres chemischen Verhaltens zeigen die krystallisirten Oxyde eine gröfsere Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien, namentlich ist diefs beim Kalk der Fall, den man bisher nur im amorphen Zustande kannte, indem er sich dem Einflusse der Feuchtigkeit und Kohlensäure viel weniger zugänglich erweist, als der aus Marmor dargestellte.

(1) Ann. Phys. [2] 2, 466.

Die Härte des krystallisirten Kalks ist bedeutend gröfser als diejenige des aus Marmor dargestellten Präparats und dasselbe ist beim Baryt und Strontian der Fall; auch der Grad der Durchsichtigkeit ist bei allen drei Krystallen ein ziemlich hoher.

Boussingault (1) hat durch Versuche nachgewiesen, dafs die Zersetzung des Baryumhyperoxyds in Baryt und Sauerstoff schon bei dunkler Rothgluth erfolgt, wenn das Erhitzen im luftleeren Raum vorgenommen wird.

H. Baumhauer (2) schliefst aus der symmetrischen Ausbildung der Aetzfiguren des *unterschwefels. Baryums und Calciums*, dafs die erwähnten Salze einfach rhomboëdrisch-hemiëdrisch und nicht tetartoëdrisch krystallisiren, wie man diefs aus der Fähigkeit derselben, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, abzuleiten versucht hat.

W. J. Lewis (3) hat an einem Krystall von *Baryumnitrat*, der sich bei sehr langsamer Verdunstung gebildet hatte, die zahlreichen gut ausgebildeten und entschiedene Tetartoëdrie zeigenden Flächen näher beschrieben und durch Abbildung erläutert.

Auch H. Baumhauer (4) hat bei einer erneuten Untersuchung der Krystallform des *Baryumnitrats* gefunden, dafs dasselbe tetartoëdrisch krystallisire und dafs, wie schon Scacchi (5) fand, die an demselben auftretenden Octaëderflächen sich deutlich in ein mehr vorherrschendes und ein zurücktretendes Octaëder spalten. Auch die auf den Würfelflächen zu beobachtenden streifenähnlichen Erhöhungen und Aetzeindrücke sprechen für die tetartoëdrische Ausbildung der Krystalle.

J. Thomsen (6) stellte durch Auflösen von Baryumcarbonat in farbloser Jodwasserstoffsäure, Abdampfen der Lösung und Stehenlassen über gebranntem Kalk *krystallisirtes Jodbaryum* dar. Die Krystalle hatten die Zusammensetzung $BaJ_2 + 7 H_2O$, das Aussehen und sonstige Eigenschaften, wie sie schon von

(1) Compt. rend. 84, 521. — (2) Zeitschr. Kryst. 1, 54. — (3) Phil. Mag. [5] 3, 453. — (4) Zeitschr. Kryst. 1, 51. — (5) JB. f. 1860, 13. — (6) Ber. 1877, 1848.

Craft (1) angegeben worden sind. Dagegen gelang es Ihm nicht, das von Werther (2) beschriebene Salz mit 2 Mol. H_2O darzustellen. Auch durch die Bestimmung der Lösungswärme des verwitterten Salzes, gegenüber dem wasserhaltigen, ergiebt sich für die Zusammensetzung des krystallisirten Jodbaryums $BaJ_2 + 7 H_2O$, während die Existenz eines wasserärmeren Salzes problematisch ist.

L. F. Nilson (3) hatte früher bei Seinen Untersuchungen über die Schwefelverbindungen des Arsens ein *Sulfarsenit des Baryums* beschrieben und demselben vorläufig die Formel $5 BaS, 2 As_2S_3 + 6 H_2O$ beigelegt, da jedoch die hinsichtlich des Schwefels gefundenen analytischen Werthe nicht gut mit den berechneten übereinstimmten, so hat Er (4) eine neue Untersuchung über diese als gelber, aus mikroskopischen strahlig gruppirten Nädelchen bestehender Niederschlag sich ausscheidende Verbindung aufgenommen, woraus sich für dieselbe die Zusammensetzung eines Oxysulfids $5 BaS, 2 As_2S_2O + 6 H_2O$ ergiebt.

E. Drechsel (5) hat zur Beantwortung der Frage, in wieweit die Abscheidung von kohlens. Kalk beim Erhitzen einer ammoniakalischen Lösung als ein Zeichen für die Anwesenheit von Carbaminsäure zu betrachten sei, einige neue Versuche über die *Ausfällung des Kalks durch kohlens. Alkalien* angestellt. Es geht daraus hervor, dafs die Abscheidung des kohlens. Kalks schon nach 15 Minuten eine so gut wie ganz vollständige ist, wenn man durch heftiges Schütteln während dieser Zeit den Uebergang in den krystallisirten Zustand beschleunigt; ferner dafs es gleichgültig ist, ob man kohlens. Natron oder kohlens. Ammon anwendet, ob Ammoniak vorhanden ist oder nicht. Man mufs dabei nur Sorge tragen, dafs Anfangs nur ein geringer Niederschlag in dem überschüssigen kohlensauren Alkali zugegen ist; unter diesen Umständen wird derselbe schon nach 3 bis 5 Minuten fortgesetzten Schüttelns völlig krystallinisch und

(1) JB. f. 1856, 338. — (2) JB. f. 1864, 189. — (3) JB. f. 1876, 211. — (4) J. pr. Chem. [2] 16, 98. — (5) J. pr. Chem. [2] 16, 169.

die späteren Niederschläge werden, wenn man sie heftig mit ihm durchschüttelt, fast augenblicklich krystallinisch. Ganz anders verhält sich dagegen eine Lösung von dem gewöhnlichen käuflichen kohlens. Ammoniak in Ammoniak, wie man sie gewöhnlich als Reagens zu benutzen pflegt. Wird eine solche mit überschüssigem Chlorcalcium versetzt und bis zum Krystallinischwerden geschüttelt, so giebt das Filtrat schon bei gelindem Erwärmen nicht blofs eine Trübung, sondern eine starke Fällung, die aber nicht von einem in Lösung gebliebenen Antheil des kohlens. Kalks, sondern von der Zersetzung des carbaminsauren Kalks herrührt. Dasselbe ist der Fall, wenn man gewöhnliches, stets carbamins. Ammon enthaltendes Ammoniak anwendet, so dafs man die Ausscheidung von kohlens. Kalk beim Erhitzen einer ammoniakalischen Lösung sehr wohl als eine Reaction auf *Carbaminsäure* auffassen dürfe. Hinsichtlich der Angabe von Hofmeister (1), wonach kohlens. Kalk in Flüssigkeiten, welche freies Kali, Natron oder Kalkhydrat enthalten, löslicher sein soll als in reinem Wasser, zeigt Er durch Versuche, die mittelst eines Apparats ausgeführt wurden, welcher den Ausschlufs aller atmosphärischen Kohlensäure gestattete, dafs der kohlensaure Kalk in alkalischer Flüssigkeit fast absolut unlöslich ist, und dafs das entgegengesetzte Resultat Hofmeister's nur in der Mangelhaftigkeit der von Demselben benutzten Methode begründet ist.

A. Ditte (2) berichtet über die Verbindung des *Calciumsulfats mit alkalischen Sulfaten*. Er hat gefunden, dafs wenn man wasserfreies oder wasserhaltiges Calciumsulfat mit einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat zusammenbringt, eine fast augenblickliche Verbindung der beiden Salze zu einer aus perlmutterglänzenden Flittern oder Nädelchen bestehenden festen Krystallmasse eintritt. Die Krystalle des Doppelsalzes haben die Zusammensetzung $Ca_2K_2(SO_4)_2 + 3 H_2O$ und bestehen aus prismatischen Nadeln, welche oft durch eine schiefe Fläche endigen; es zersetzt sich schon durch kaltes Wasser, indem nach und nach

(1) JB. f. 1876, 1012. — (2) Compt. rend. 84, 86.

alles Kaliumsulfat entzogen wird. Wenn man Schwefelsäure dem Gemenge der beiden Sulfate zusetzt und die Flüssigkeit kochen läfst, so sammelt sich das Calciumsulfat am Boden des Gefäfses als ein weifses Pulver an, nach 24stündigem Stehen ist aber das Ganze in wohl ausgebildeten, durchscheinenden, abgeplatteten prismatischen Krystallen von der Zusammensetzung $CaK_2(SO_4)_2$, H_2O erstarrt. Dieselben verlieren in der Wärme ihr Wasser und ihren Glanz, durch Wasser werden sie wie die erstere Verbindung vollständig zersetzt. Mit *Rubidiumsulfat* vollzieht sich die Reaction genau in derselben Weise. Es entsteht eine aus durchscheinenden, sternförmig gruppirten Nadeln bestehende Krystallmasse, welche durch Wasser zersetzt wird. Ihre Zusammensetzung ist $Ca_2Rb_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O$. Mit *Ammoniumsulfat* geht die Verbindung erst nach mehreren Tagen vor sich; der Gyps verwandelt sich in sehr glänzende Nadeln, die von kaltem Wasser augenblicklich zersetzt werden und daher schwer von der Mutterlauge zu befreien sind. Ihre Zusammensetzung ist $Ca(NH_4)_2(SO_4)_2 + H_2O$. Mit Natrium- und Lithiumsulfat konnte Er unter den oben angegebenen Umständen keine Doppelverbindungen erhalten.

J. B. Hannay (1) hat unter den krystallinischen Niederschlägen, welche sich in Röhren abgesetzt hatten, durch welche nach einander Lösungen von K_2SO_4, Na_2SO_4, $CaSO_4$, $MgSO_4$ und K_2CrO_4, letzteres in vorwiegender Menge, hindurchgeflossen waren, manche interessante *Doppelverbindungen des Calciumsulfats* beobachtet. Die meisten dieser Schichten bestanden aus dem Salz $CaK_2(SO_4)_2 + H_2O$, darunter fanden sich jedoch auch zwei Doppelsalze mit Kaliumchromat, von denen das eine die Zusammensetzung $CaK_2SO_4CrO_4 + H_2O$, das andere die Zusammensetzung $CaK_4SO_4, 2\,CrO_4$ besafs. Die beiden Salze, die im Aeufsern kaum von einander zu unterscheiden sind, bilden flache, nicht näher zu bestimmende Prismen von prächtigem, jodbleiähnlichem Aussehen; durch Wasser werden sie in Kalium-

(1) Chem. Soc. J. 1877, 2, 399.

chromat und reines Calciumsulfat zerlegt. In Verbindung mit dem letzteren dieser zwei Salze fand Er eine dunkler gefärbte Masse, welche keine bestimmte krystallinische Structur besafs, unter dem Mikroskop aber aus kleinen verflochtenen Nadeln bestehend sich erwies und die Zusammensetzung $CaSO_4$, Na_2SO_4, K_2CrO_4 besafs. In einer anderen Röhre, durch welche grofse Mengen des Salzes $CaNa_2(SO_4)_2$ hindurchgeflossen waren, fand sich ein dem obigen ähnliches Salz abgelagert, das sich von jenem nur durch seinen Wassergehalt unterschied. Es hatte die Zusammensetzung $CaSO_4$, Na_2SO_4, $K_2CrO_4 + H_2O$. Auch eine Verbindung des Calciumsulfats mit Salzsäure will Er beobachtet haben. Wenn eine Lösung von $CaSO_4$ in Salzsäure in einem ausgezogenen Ballon zur Trockene verdampft und ohne abzukühlen das rückständige Gas durch Luft deplacirt wird, so besitzt der Rückstand eine Zusammensetzung, welche am besten der Formel $2\,CaSO_4 + HCl + 3\,H_2O$, d. h. dem normalen Salz $2\,CaSO_4 + 4\,H_2O$, in welchem $1\,H_2O$ durch $1\,HCl$ ersetzt ist, entspricht.

W. Stöder (1) hat Seine Erfahrungen über die Bereitung und Zusammensetzung des *phosphors. Kalks* veröffentlicht. Er zeigt, dafs das nach der niederländischen, brittischen und französischen Pharmacopoë aus gebrannten Knochen dargestellte Präparat mit dem in Deutschland, Oesterreich und der Schweiz durch Fällen von Chlorcalcium mit Natriumphosphat erhaltenen identisch, nämlich $CaHPO_4$, $2\,H_2O$ ist und dafs dieses erst unter dem Einflufs starker Basen in das normale Phosphat $Ca_3(PO_4)_2$ verwandelt wird.

E. Hirschsohn (2) hat über die Darstellung des *phosphors. Calciums* ausführliche Versuche angestellt und dabei namentlich die Bedingungen zu ermitteln gesucht, unter welchen am besten den Anforderungen an ein officinelles Präparat genügt werde. Er kommt dabei zu dem Resultat, dafs ein gutes Calciumphosphat für therapeutische Zwecke nur durch Fällung bei einem

(1) Arch. Pharm. [3] **11**, 416. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **16**, 385.

Ueberschufs von Chlorcalcium erlangt werde; dafs man hierbei zwar wenig mehr als die Hälfte des verwendeten Chlorcalciums als Phosphat wieder erhalte, dafs man aber, wenn man das Natriumphosphat nicht zu langsam in die, gewöhnliche Temperatur zeigende Lösung des Chlorcalciums giefse, gleich nach der Fällung filtrire und auswasche, bei nicht zu hoher Temperatur trockne, eine vollständige Ausnutzung des Natriumphosphats erreiche und ein Präparat erhalte, welches den Anforderungen an constante Zusammensetzung, Krystallinität und Leichtlöslichkeit in verdünnten Säuren vollkommen entspreche.

A. Frebault und A. Destrem (1) haben nachgewiesen, dafs die Zersetzung des *sauren phosphorsauren Kalks durch kohlensaures Natron* nicht in der allgemein angenommenen Weise verläuft, dafs sich kohlensaurer Kalk abscheidet und Natriumphosphat bildet, sondern dafs die Phosphorsäure auf den Kalk und das Natron sich vertheilt und alle Kohlensäure als solche entweicht, dafs somit die schòn von Thenard, Soubeiran und Lécanu aufgestellte Umsetzungsgleichung :

$$2[(PO_4)_2CaH_4] + 2CO_3Na_2 = 2[PO_4HNa_2] + (PO_4)_2Ca_2H_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

die richtige ist. Dafs das Calciumphosphat nicht durch das Natriumcarbonat zersetzt werden und Natriumphosphat und Calciumcarbonat bilden kann, geht am Schlagendsten daraus hervor, dafs wie Sie gefunden haben im Gegentheil der kohlens. Kalk durch das phosphors. Natron zersetzt wird, indem basisch-phosphors. Kalk und in der Hitze Natriumcarbonat und freie Kohlensäure, in der Kälte Natriumbicarbonat gebildet wird. Auch die *Carbonate des Baryts, Mangans, Zinks, der Magnesia* erleiden eine ähnliche Zersetzung durch das phosphors. Natron.

A. Ditte (2) hat die beim Lösen von *Chlorcalcium* stattfindenden Wärmevorgänge näher untersucht. Man kann die Lösung des wasserfreien Salzes in mehrere Phasen eintheilen. 1) Das wasserfreie und feste Salz verbindet sich zuerst mit Wasser, ohne seinen Aggregatzustand zu ändern, um das kry-

(1) Bull. soc. chim. [2] [illegible], 499. — (2) Compt. rend. [illegible], 1108.

stallisirte Hydrat $CaCl_2 + 6 H_2O$ zu bilden, gleichzeitig geht das damit sich verbindende Wasser aus dem flüssigen in den festen Zustand über, wobei es $p\lambda$ Wärmeeinheiten abgiebt. Die durch die Verbindung des Wassers mit dem Chlorcalcium entwickelte Wärme betrage A. 2) Das krystallisirte Hydrat $CaCl_2 + 6 H_2O$ verflüssigt sich, was l Wärmeeinheiten absorbirt. 3) Endlich löst sich das Salz in Wasser, indem es q Wärmeeinheiten entwickelt. Die beim Lösen des Chlorcalciums in überschüssigem Wasser beobachtete Wärmeentwicklung Q ist demnach gleich:

$$Q = p\lambda + A - l + q \qquad (1).$$

Nach Seinen Beobachtungen entwickelt nun:

1 Aeq. $\frac{CaCl_2}{2}$: beim Lösen in	9 Aequivalenten Wasser	+ 7065 cal
„ „ „	12 „ „	+ 7526 „
„ „ „	25 „ „	+ 7876 „
„ „ „	überschüssigem „	+ 7948 „ ,

somit

$$Q = 7948 \text{ cal.}$$

Beim Lösen des krystallisirten Salzes findet Temperaturerniedrigung statt; dieselbe beträgt bei Anwendung

$$\text{von } 6\ \frac{H_2O}{2} \quad \text{auf} \quad 1\ \frac{CaCl_2, 6 H_2O}{2} = -\ 2620 \text{ cal}$$

$$\text{„ überschüssig. Wasser auf „} = -\ 2254 \text{ „ ,}$$

die letztere Zahl ist in absolutem Werth die Differenz zwischen der latenten Verflüssigungswärme l und der Lösungswärme q. Man kann nun q leicht erhalten, wenn man das Hydrat $CaCl_2 + 6 H_2O$ im flüssigen Zustand (durch Schmelzen in seinem Krystallwasser und vorsichtiges Erkaltenlassen dargestellt) mit Wasser mischt. Man beobachtet dann in allen Fällen eine Temperaturerhöhung, die bei Anwendung von überschüssigem Wasser + 2179 cal = q beträgt. Daraus berechnet sich die Schmelzungswärme = — 4433 cal. Ein directer Versuch durch Krystallisirenlassen der im überschmolzenen Zustand befindlichen Verbindung $CaCl_2 + 6 H_2O$ ergab — 4377 cal. Mit Hülfe der obigen Gleichung (1) berechnet sich nun, da $p\lambda$ gleichfalls be-

kannt, 54 × 79,25 = 4279,5 ist, die bei der Verbindung von 1 Aequivalent des wasserfreien Chlorcalciums mit Wasser stattfindende Wärmeentwicklung:

$$A = 7948 - 4279 + 4877 - 2179 = + 5867 \text{ cal.}$$

Nach Versuchen von A. Cossa und Pecile (1) zersetzt sich das *Fluormagnesium* (2) mit den Sulfaten des Aluminiums und Berylliums unter Bildung der Fluoride dieser Metalle.

J. W. Mallet (3) hat Seine (4) Versuche über die Einwirkung von *Aluminium auf kohlensaures Natron* bei hoher Temperatur, über *Stickstoffaluminium* und über die *Flüchtigkeit der Erdalkalimetalle* auch in deutschen Journalen veröffentlicht.

C. Winkler (5) hat über die Widerstandsfähigkeit des *Aluminiums* Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, daſs dasselbe mit Unrecht als ein leicht angreifbares und gegen äuſsere Einflüsse sehr empfindliches Metall gelte, und daſs es, wenn nur seine Herstellungskosten weniger bedeutend wären, die vielfältigste Anwendung finden könnte.

M. Delafontaine (6) hat in dem Samarskit von Nord-Carolina U. S. A. in Verbindung mit Niob- und Tantalsäure hauptsächlich die Oxyde des *Didyms und Thoriums* nachgewiesen. Ferner konnte Er darin die Anwesenheit der von Mosander entdeckten, von Bunsen (7) und Cleve (8) geleugneten *gelben Erbinerde* constatiren, während die rosenrothe Erbinerde von Bunsen nur in geringer Menge zugegen zu sein scheint. Seinen früheren Vorschlag, dem dieser gelben Erde zu Grund liegenden Element den Namen Mosandrium beizulegen, ändert Er auf Veranlassung von Marignac dahin ab, daſs Er für dasselbe den Namen *Terbium* einführt, indem Er für das Element der rosenrothen Erde den Namen Erbium beibehält.

Lecoq de Boisbaudran (9) hat jetzt Seine (10) Untersuchungen über das *Gallium* ausführlich mitgetheilt. Nach einer

(1) Ber. 1877, 1097 (Corresp.). — (2) JB. f. 1876, 237. — (3) Ann. Chem. 186, 155; 190, 62. — (4) JB. f. 1876, 238 u. f. — (5) Dingl. pol. J. 223, 70. — (6) N. Arch. ph. nat. 59, 176. — (7) JB. f. 1866, 179. — (8) JB. f. 1873, 263. — (9) Ann. chim. phys. [5] 10, 100 bis 140; Chem. News 35, 148, 157, 167. — (10) JB. f. 1876, 241.

historischen Einleitung, aus welcher wir ersehen, dafs Er am 27. Aug. 1875 zwischen 3 und 4 Uhr Abends die ersten Anzeichen von der Existenz eines neuen Elements bemerkt habe, geht Er dazu über, die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Galliums und seiner Verbindungen zu beschreiben. Dieselben sind jedoch schon gröfstentheils in den früheren Berichten erwähnt (1), so dafs wir uns auf Angabe folgender beschränken können. Das geschmolzene Gallium hat in hohem Grade die Eigenschaft, selbst bei dem Gefrierpunkt des Wassers noch flüssig zu bleiben und weder durch die Berührung mit einem Platindraht oder einer Stahlnadel zu erstarren. Wird es jedoch mit der geringsten Menge von festem Gallium zusammengebracht, so beginnt das Erstarren resp. die Krystallisation. Im geschmolzenen Zustand adhärirt es an Glas und verbreitet sich darauf zu einem schönen Spiegel, der weifser als der von Quecksilber hervorgebrachte zu sein scheint. An der Luft zur Rothgluth erhitzt verflüchtigt es sich nicht und oxydirt sich nur sehr oberflächlich. Auf einem Platinblech erhitzt scheint es sich mit dem Platin zu legiren, denn es löst sich dann in Salzsäure nicht mehr auf, schwaches Königswasser entzieht es jedoch wieder dem Platin, ohne von letzterem mehr als Spuren aufzunehmen. — Es löst sich in der Kälte, rascher in der Wärme in Salzsäure unter lebhafter Wasserstoffentwicklung, wird dagegen von Salpetersäure in der Kälte nicht merkbar, in der Wärme nur langsam unter Entwicklung röthlicher Dämpfe angegriffen. Caustisches Kali löst es unter Wasserstoffentwicklung auf. In saurer Lösung wird es von Zink und Cadmium nicht gefällt, ist jedoch die Lösung so weit neutralisirt, dafs eine Abscheidung von basischem Zinksalz erfolgt, so enthält der entstehende Niederschlag alles Gallium. Das Verhalten gegen Ammoniak, Alkalihydrate, kohlens. Alkalien, Essigsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium ist schon früher besprochen worden. Es sei hier noch erwähnt, dafs seine Salze auch durch kohlens. Baryt und Ferrocyankalium leicht,

(1) JB. f. 1875, 205 und f. 1876, 241.

durch letzteres auch aus sehr saurer Lösung gefällt werden. Seine Angaben über Salze und Abscheidung des Galliums aus den Blenden sind gleichfalls schon in den früheren Berichten enthalten.

M. M. Pattison Muir (1) hat die Eigenschaften des *Galliums* mit denen von Mendelejeff (2) für das Ekaaluminium vorausgesagten, sowie mit denen des Aluminiums und Indiums verglichen und daraus die Berechtigung solcher auf das periodische Gesetz der Atomgewichte gegründeten Vorherbestimmungen der Eigenschaften hypothetischer Elemente nachzuweisen gesucht.

H. B. Cornwall (3) hat bei Fortsetzung Seiner (4) Untersuchungen einen *Indiumgehalt* noch in folgenden Blenden von Montgommery, Cabarras, Nevada, Little Rock, Chester, Pennsylvanien mittelst des Spectroskops nachzuweisen vermocht.

A. Gorgeu (5) hatte früher schon nachgewiesen, daſs das *Manganhyperoxydhydrat* mit alkalischen Lösungen behandelt Verbindungen mit denselben eingeht, welche im Allgemeinen der Formel K_2O, $5 MnO_2$ entsprechen, während Weldon (6) seither Verbindungen desselben mit gleichen Aequivalenten Säure und Basis erhalten hatte. Angesichts dieser verschiedenen Resultate hat Er (7) nun versucht, die wahre Sättigungscapacität des Manganhyperoxydhydrats (manganiger Säure) festzustellen. Da aber die alkalischen Manganite durch Wasser zersetzt werden, so hat Er sich bemüht, das Manganit des Mangans selbst darzustellen. Es gelang Ihm dieſs, indem Er ein Manganoxydulsalz mit überschüssigem Alkali versetzte und die Mischung so lange mit Luft in Berührung lieſs, bis ihre Farbe sich nicht mehr änderte. Der so erhaltene Niederschlag war nach dem Waschen vollkommen alkalifrei, enthielt weder Kohlensäure noch basisches Mangansalz, noch gab er an eine mäſsig concentrirte Chlorammoniumlösung Manganoxydul ab. Mit Salpetersäure behandelt

(1) Phil. Mag. [5] **2**, 281. — (2) JB. f. 1871, 5. — (3) Am. Chemist **7**, 339 — (4) JB. f. 1873, 275. — (5) JB. f. 1862, 155. — (6) JB. f. 1869, 1031 und f. 1874, 1096. — (7) Compt. rend. **84**, 177.

zersetzt er sich in schwarzes Manganhyperoxydhydrat und Manganoxydul, welches sich in der Säure löst. Er hatte die Zusammensetzung Mn_3O_4 d. h. MnO_2, 2 MnO. Danach wäre das Manganhyperoxydhydrat eine vierbasische Säure. Um sich zu überzeugen, ob nicht hier ein zufälliges Product vorliege, hat Er die Bedingungen seiner Bildung aufs verschiedenste modificirt, aber immer dieselben Resultate erhalten.

W. H. Laspeyres (1) lenkt die Aufmerksamkeit auf einige neue *Phosphate des Mangans*. Löst man einen möglichst reinen Braunstein oder ein Permanganat in syrupdicker Phosphorsäure bei 100 bis 110°, so erhält man bekanntlich einen dunkel amethystblauen Syrup (Barreswil'sche (2) Probe), der sich kalt in jedem Verhältnifs in Wasser mit rubinrother Farbe löst. Erhitzt man aber längere Zeit die Lösung im Wasserbade, so entfärbt sich derselbe unter Abscheidung eines grünlich-grauen Schlammes. Dieses neue eigenthümliche Phosphat ist bei 106° getrocknet ein licht grünlich-graues Pulver, das sich unter dem Mikroskop als krystallinisch und schwach doppelbrechend erweist. Es ist in Wasser unlöslich, giebt aber mit Salzsäure gekocht unter Chlorentwicklung eine gelbe, klare, nur Mangan und Phosphorsäure enthaltende Lösung. Durch Schwefelammonium wird aus diesem wie aus den folgenden Phosphaten das Mangan nicht als fleischfarbiges, wasserhaltiges, sondern stets als schwarzgrünes, wasserfreies Schwefelmangan gefällt. Bei schwacher Rothgluth giebt es ziemlich viel Wasser und ändert seine Farbe in bräunlich aschgrau. Es löst sich bei 100 bis 110° wieder in syrupdicker Phosphorsäure zu der ursprünglichen amethystrothen Flüssigkeit. Sättigt man bei dieser Temperatur die Phosphorsäure mit diesem Phosphat und concentrirt die Lösung auf dem Sandbad, so scheiden sich bis 1/4 mm grofse, heifs amethystfarbige, kalt dunkelrubinrothe, stark glänzende, doppelbrechende sechsseitige Tafeln, oder auch tafelförmige Rhomboëder oder Rhombendodekaëder eines *zweiten Phosphats* aus. Die Krystalle

(1) J. pr. Chem. [2] 15, 320. — (2) JB. f. 1857, 592.

sind in Wasser unlöslich und vielleicht mit dem bekannten pfirsichblüthfarbenen Manganimetaphosphat (1) identisch. Concentrirt man die amethystblaue Phosphorsäure über der Gasflamme bei schwacher Rothgluth, so erhält man ein *drittes Phosphat* als honiggelbes, klares, in Wasser in jedem Verhältnifs lösliches Glas, und verdampft man endlich die überschüssige Phosphorsäure durch Glühen, so bleiben feuerbeständige, unschmelzbare, lebhaft glänzende graue Krystallnadeln eines *vierten Phosphats* zurück.

E. Erlenmeyer (2) hat angefangen, Seine Studien über *phosphorsaure Salze* zu veröffentlichen und nach einer kurzen theoretischen Betrachtung über die Constitution der Phosphate zunächst Seine in Gemeinschaft mit O. Heinrich (3) bei der Untersuchung der *Manganophosphate* erhaltenen Resultate besprochen. *Monomanganophosphat* wurde durch Auflösen von frisch gefälltem Schwefelmangan in einem Ueberschufs von Phosphorsäure, Krystallisirenlassen und Deplaciren der Mutterlauge durch wasser- und alkoholfreien Aether erhalten. Es hat in Uebereinstimmung mit der Angabe von Heintz (4) die Zusammensetzung $Mn_2(PO_4H_2)_4 + 4 H_2O$. Auf 100° erhitzt verliert es nicht nur Wasser, sondern es wird auch ein Theil unter Ausscheidung von Phosphorsäure zersetzt. An trockener Luft ist es unveränderlich, zerfliefst aber an feuchter Luft, unter Abscheidung von Krystallen des *Dimanganophosphats* $Mn_2(PO_4H)_2 + 6 H_2O$; dasselbe findet statt, wenn man das erstere Salz mit kaltem Wasser behandelt, so dafs die Angabe von Heintz, das *Monomanganophosphat* sei leicht löslich in Wasser, nicht bestätigt wird. Das nach der Methode von Bödecker (5) und Debray (6) erhaltene Dimanganophosphat erwies sich mit demselben vollkommen identisch. Nach Messungen von K. Haushofer krystallisirt es rhombisch a : b : c = 0,9445 : 1 : 0,9260. Die meisten Krystalle treten in der Combination $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$,

(1) Gmelin's Handbuch d. Chemie 5. Aufl., [illegible], 687. — (2) Ann. Chem. [illegible], 189. — (3) Ann. Chem. [illegible], 191. — (4) JB. f. 1847 und 1848, 342. — (5) JB. f. 1849, 229. — (6) JB. f. 1860, 72.

0 P, P, 1/2 P, 1/2 P∞ auf. Ein wasserfreies Dimanganophosphat $Mn_2(PO_4H)_2$ wird beim Kochen des Monomanganophosphats mit Alkohol erhalten. Filtrirt man die von der Zersetzung des Monomanganophosphats durch Wasser herrührende Flüssigkeit ab und erhält sie längere Zeit im Kochen, so scheiden sich rosafarbene, relativ grofse und deutlich ausgebildete Krystalle aus, welche die Zusammensetzung eines *Ditrimanganophosphats* $(Mn_2)_5(PO_4)_4(PO_4H)_4 + 8 H_2O$ besitzen, erst bei 150° Wasser verlieren und beim Glühen ohne zu schmelzen undurchsichtig werden. Nach Messungen von K. Haushofer sind sie monoklin a : b : c = 1,9927 : 1 : 1,7122; β = 82°26′; Combination ∞P, 0 P, ∞P∞; die Prismenflächen sind vertical gestreift, an vielen Krystallen kommt auch das positive Hemidoma P∞ vor. *Trimanganophosphat* $(Mn_2)_3(PO_4)_4 + 14 H_2O$ haben Sie wie Heintz in undeutlichen Krystallen durch Fällen von Mangansulfat mit einem Ueberschufs von Dinatriumphosphat erhalten. Ueber Schwefelsäure verliert es die Hälfte seines Krystallwassers. Ein Trimanganophosphat, welches sich bezüglich der Abgabe seines Krystallwassers etwas anders verhält, wird bei der Behandlung des Dimanganophosphats mit kaltem Wasser in Nadeln krystallisirt erhalten. Es verwittert an der Luft und je nach dem Feuchtigkeitsgrade derselben enthalten die verwitterten Producte 9 bis 11 Mol. Wasser. Ueber Schwefelsäure geht jedoch auch dieses Salz in ein solches mit 7 Mol. H_2O über.

Ph. de Clermont und H. Guiot (1) haben, wie schon Muck (2), die Umwandlung des *fleischfarbenen in grünes Schwefelmangan* näher untersucht. Bei Gegenwart von viel Wasser im geschlossenen Gefäfs bis auf 300° erhitzt erleidet das fleischfarbene Sulfid keine Veränderung, bei wenig Wasser wird es aber unter diesen Umständen in grünes verwandelt. Für sich auf 300° oder mit einer verdünnten wässerigen oder alkoholischen Lösung 12 Stunden lang auf 150° erhitzt findet keine Umwand-

(1) Compt. rend. 84, 658; Bull. soc. chim. [2] 27, 353; Ann. chim. phys. [5] 12, 111. — (2) JB. f. 1869, 261 und f. 1870, 331.

lung statt; es oxydirt sich nur und giebt weifsliches Manganoxydulhydrat. Auch Natriumamalgam übt keine andere Wirkung als die Bildung von Manganoxydul aus. Mit Ammoniak gekocht wird es gleichfalls nicht verändert, erhitzt man es jedoch im zugeschmolzenen Rohr mit demselben auf 220°, so wird nach 20 Stunden grünes Sulfid gebildet. Mit Chlorammonium und Aetzkalk auf 250° erhitzt verändert es sich dagegen nicht. Wenn man Schwefelmangan in der Kälte oder in der Siedhitze in oxals. Ammoniak löst, so erhält man nach der Filtration eine gelbe Lösung von Ammoniumsulfhydrat und Manganoxalat, die in der Kälte mit Schwefelammonium fleischfarbenes Mangansulfid abscheidet; läfst man nun das Ganze kochen, so verwandelt es sich nach einiger Zeit in Grün. Setzt man vorher zu der kalten Lösung Ammoniak, so findet eine Fällung durch überschüssiges Schwefelammonium nicht statt, aber beim Kochen scheidet sich fleischfarbenes Sulfid aus, das sehr rasch in Grün übergeht. Fällt man die gelbe Lösung in der Siedhitze mit Schwefelammonium, so erhält man das röthliche Sulfid, das nach einer bestimmten Zeit in Grün übergeht, fällt man es wieder bei Gegenwart von Ammoniak, so geht der Rosaniederschlag auch wieder sehr rasch in Grün über. Diese Resultate weichen etwas von denen ab, welche Muck (1) und How (2) erhalten haben, was wohl davon herrühren mag, dafs dieselben die Einwirkung des oxals. Ammoniaks bei Gegenwart von Chlorammonium untersucht haben. Das fleischfarbene Mangansulfid mit einer Lösung von oxals. Ammoniak im verschlossenen Rohr erhitzt ändert sich nicht, wiederholt man jedoch den Versuch mit überschüssigem Sulfid, so geht es in Grün über. Schwefels. Ammoniak unter denselben Bedingungen in kleiner oder grofser Quantität auf 300° erhitzt, giebt immer nur fleischfarbenes Sulfid; kohlens. und phosphors. Ammoniak geben mit dem Sulfür auf 300° erhitzt kohlens. resp. phosphors. Mangan; Chlorkalium giebt beim Erhitzen auf 200° ein weifsliches Product; mit conc. Schwefelwasser-

(1) JB. f. 1869, 261 und f. 1870, 331. — (2) Chem. News 19, 187.

stoffwasser gekocht entsteht keine Veränderung und eben so wenig wirken die Sulfhydrate oder Sulfide der fixen Alkalien sowohl bei niederer als auch höherer Temperatur auf dasselbe ein; wird jedoch denselben nur eine kleine Menge Schwefelammonium zugesetzt, so verwandelt es sich leicht und vollständig in das grüne Sulfid. Entgegen der Angabe von Muck haben Sie auch Mangancarbonat durch Kochen mit Schwefelammonium vollständig in grünes Mangansulfid übergeführt. Beim Erhitzen des rothen Sulfids in einem Strom trockener Kohlensäure oder Ammoniak geht die Umwandlung in das grüne rasch von statten. Die Behauptung von Geuther (1), dafs Gefrieren die Aenderung des rothen Sulfids in grün befördere, fanden Sie nicht bestätigt, im Gegentheil es zeigen Ihre Versuche, dafs durch Frost diese Umwandlung verzögert wird. Die Annahme von Muck, dafs die grüne Verbindung ein Oxysulfid sei, widerlegen Sie durch den Versuch, dafs auch bei gänzlicher Abwesenheit von Sauerstoff die Umwandlung des rothen in das grüne Sulfid vor sich gehen kann. Es scheinen vielmehr Ihre Versuche dafür zu sprechen, dafs das fleischfarbene Schwefelmangan ein höheres Hydrat als das grüne sei. Im Wasserstoffstrom bei 105° getrocknet verlor beim nachherigen Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom das grüne Sulfid nichts an Gewicht, das fleischfarbene dagegen 9 Proc. Im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet erlitt beim nachherigen Erhitzen in Schwefelwasserstoff das grüne Sulfid einen Verlust von 13,39 Proc., das fleischfarbene einen solchen von 18,84 Proc. Der Unterschied zwischen den beiden Sulfiden zeigt sich auch noch in der verschiedenen Löslichkeit in Ammonsalzen. 100 ccm einer bei 12° gesättigten Chlorammoniumlösung nehmen 0,0877 g grünes und 0,430 g fleischfarbenes Mangansulfid auf. Das grüne Sulfid widersteht bekanntlich der Oxydation besser als das fleischfarbene. Unter gewissen Umständen kann jedoch eine sehr lebhafte Oxydation wahrgenommen werden, wenn das gut ausgewaschene noch feuchte grüne Sulfid stark

(1) JB. f. 1865, 226.

zusammengeprefst und nachher wieder zerrieben wird, so entwickelt sich allmählich eine so beträchtliche Zunahme der Temperatur, dafs Wasserdämpfe entweichen.

In ähnlicher Weise wie für das Schwefelmangan haben Dieselben (1) auch bei anderen gefällten *Metallsulfiden* eine unter bemerkbarer Temperaturerhöhung vor sich gehende Oxydation beobachten können. Das gefällte *Eisensulfid*, gut ausgewaschen und geprefst und hierauf zwischen den Fingern zerrieben, erhöht seine Temperatur allmählich bis auf 50° und in noch stärkerem Grade ist diefs bei dem *Schwefelnickel* der Fall. Die *Sulfide des Kobalts, Kupfers und Zinks* oxydiren sich dagegen nicht lebhaft genug, um beträchtliche Wärme zu entwickeln. Das *fleischfarbene Schwefelmangan* oxydirt sich bekanntlich leicht an der Luft, sie haben aber Fälle beobachtet, bei denen diefs nicht eintritt; wenn man dasselbe längere Zeit mit Chlorammonium oder weins. Ammoniak oder einem anderen Ammonsalz kocht, so kann es von der Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und selbst im Luftbad getrocknet werden, ohne seine Farbe merkbar zu verändern. Auf der anderen Seite ist das frisch gefällte und vollkommen ausgewaschene und nachher im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknete fleischfarbene Schwefelmangan durch seine leichte Oxydirbarkeit ausgezeichnet. Wird eine so behandelte Probe an die Luft gebracht, so erhitzt es sich augenblicklich, wird rothglühend und verbrennt das Papier; es entwickelt sich schweflige Säure und es hinterbleibt ein aus Mangansulfat und Manganoxyden bestehender brauner Rückstand.

N. Gerber (2) hat durch Glühen verschiedener wasserfreier Metallchloride mit Kaliumdichromat die dem Chromeisenstein entsprechenden Verbindungen auf einfachere Weise als Ebelmen (3) erhalten. *Calciumchromit* Cr_2O_3, CaO, ein olivengrünes beinahe schwarzes krystallinisches Pulver, das durch seine Beständigkeit sich von dem von Pelouze (4) erhaltenen leicht

(1) Compt. rend. 64, 714; 65, 73; Bull. soc. chim. [2] 8, 55. — (2) Bull. soc. chim. [2] 7, 435. — (3) JB. f. 1851, 18. — (4) JB. f. 1851, 336.

oxydirbaren Chromit Cr_2O_3, 2 CaO unterscheidet. *Barymchromit* Cr_2O_3, BaO, sehr schweres krystallinisches Pulver von frischerem Grün als das vorhergehende. *Magnesiumchromit* Cr_2O_3, MgO, amorphes schmutziggelbes lockeres Pulver. *Zinkchromit* Cr_2O_3ZnO, braunviolettes Pulver. *Eisenchromit* Cr_2O_3, FeO, schwarzes Pulver, in welchem sich zahlreiche glänzende Krystalle wahrnehmen lassen. *Kupferchromit* Cr_2O_3, CuO, schwarzes krystallinisches Pulver. Das wasserfreie Zinnchlorür giebt eine amorphe grüngraue Masse. Chlorblei liefert zuerst Bleichromat, später eine krystallinische grüne Masse, Manganchlorür ein schwarzes krystallinisches Pulver. Diese Producte sind jedoch von Ihm noch nicht analysirt. Chlorsilber bleibt beim Glühen mit Dichromat gröfstentheils unangegriffen.

G. Uzielli (1) hat über die *Lösungsstreifen am Kaliumchromalaun* nähere Mittheilung gemacht. Ist der Krystall in eine ungesättigte Lösung auf eine Octaëderfläche gelegt worden, so erscheinen die Streifen auf den drei anliegenden, mit der ersteren stumpfe Winkel bildenden Octaëderflächen und stehen senkrecht auf ihren Combinationskanten; beim Auflegen der Krystalle auf eine Würfelfläche treten die Streifen auf den vorn anliegenden Octaëderflächen auf und stehen wiederum senkrecht auf den Combinationskanten der beiden Formen. Ruht der Krystall auf einer Rhombendodekaëderfläche, so sind die entstehenden Streifen viel zarter, treten aber immer nur an den beiden benachbarten Octaëderflächen, und zwar auch normal zu den Combinationskanten der beiden Formen auf. Ist endlich der Krystall auf eine künstliche, zu dem Octaëder, Würfel, Rhombendodekaëder schief gelegene Fläche aufgelegt worden, so sind die an den benachbarten Flächen wahrzunehmenden Streifen zwar weniger regelmäfsig, streben aber auch die zu den Kanten senkrechte Richtung anzunehmen. Beim Umlegen des Krystalls auf eine andere Fläche treten die entsprechenden neuen Streifen unabhängig von den schon gebildeten auf.

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 401.

A. Etard (1) hat das Verhalten einiger *Chromoxydsalze* näher untersucht. Das *schwefels. Chromoxyd* stellte Er durch Einleiten von Aetherdämpfen in eine Lösung von 100 Thl. Chromsäure, 150 Thl. Schwefelsäure und 225 Thl. Wasser dar. Nach einiger Zeit bildete sich eine dichte Krystallmasse, die nach dem Waschen mit Aether und Trocknen aus schön violetten kleinen luftbeständigen Lamellen bestand und im lufttrockenen Zustand nach der Formel $Cr_2(SO_4)_3 + 18 H_2O$ zusammengesetzt war, während es Schrötter (2) mit $15 H_2O$ krystallisirt erhalten hatte. Bei 100° getrocknet verwandelt es sich unter Verlust von $12 H_2O$ in ein krystallisirtes zerfliefsliches, der grünen Modification angehörendes Salz, das erst bei beginnender Rothglühhitze alles Wasser verliert und sich in das wasserfreie Salz verwandelt. Es scheint danach, als ob die Verschiedenheit zwischen den zwei verschieden gefärbten Modificationen der Chromoxydsalze auf den Wassergehalt derselben zurückzuführen sei und dafs der Uebergang aus der violetten in die grüne Modification durch Wärme auf einer Wasserentziehung, welche ja innerhalb der Flüssigkeit selbst vor sich gehen kann, also auf einer wahren Dissociation beruhe. Zur Bestätigung dieser Annahme hat Er das violette Sulfat mit wasserentziehenden Substanzen, wie starker Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphortrichlorid zusammengebracht und in allen diesen Fällen eine Umwandlung in die grüne Modification beobachtet. Er bemerkt hierbei, dafs man nur bei künstlicher Beleuchtung wahrnehmen könne, ob ein Salz vollkommen in die grüne Modification übergegangen sei, indem im Sonnenlicht viele Lösungen grün erscheinen, die noch eine grofse Menge des violetten Salzes enthalten. Das *violette Chromoxydphosphat* $Cr_2(PO_4)_2 + 12 H_2O$ verliert bei 100° $7 H_2O$ und verwandelt sich in das grüne Phosphat; gegenüber der Schwefelsäure und Salpetersäure verhält es sich wie das violette Sulfat. Er hat ferner noch durch Eintragen kleiner Mengen von Chromchlorid in schmelzendes Kaliumdisul-

(1) Compt. rend. **84**, 1089. — (2) Ann. Phys. **53**, 513.

fat ein in gelblichgrünen verfilzten Nadeln krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung $Cr_2(KSO_4)_6$ erhalten. In gleicher Weise, wenn auch schwieriger, entsteht ein Natriumdoppelsalz $Cr_2(NaSO_4)_6$ als ein krystallinisches sandiges Pulver. Auch das *Eisenchlorid* bildet beim Zusammenschmelzen mit Kaliumdisulfat eine analoge Verbindung $Fe_2(KSO_4)_6$ als eine weiſse unlösliche, auf die Länge durch Wasser zersetzt werdende Masse. Bezüglich der Chromoxyddoppelsalze muſs darauf hingewiesen werden, daſs dieselben schon im vorigen Jahre von Wernicke (1) erhalten und beschrieben worden sind.

Derselbe (2) hat ferner einige Untersuchungen über *chroms. Salze* mitgetheilt. Wird eine wässerige Lösung von neutralem Kaliumchromat mit Chlorammonium gekocht, so entweicht Ammoniak und es bildet sich Kaliumdichromat. Werden die heiſsen Lösungen beider Salze gemischt und erkalten gelassen, so scheiden sich reichliche lange gelbe glänzende Nadeln von *Kaliumammoniumchromat* $CrO_4K(NH_4) + H_2O$ aus. Da zwischen den alkalischen Chromaten und Sulfaten vollkommener Isomorphismus herrscht, so hat Er versucht Doppelsalze darzustellen, was Ihm jedoch mit Ausnahme eines *Magnesiumdoppelsalzes* nicht gelang. Das letztere entsteht bei Anwendung von 2 Mol. Magnesiumsulfat und 1 Mol. Kaliumchromat und bildet dicke klinorhombische, sehr regelmäſsige gelbe Prismen von der Formel $K_2CrO_4, 2\,MgSO_4 + 9\,H_2O$. Beim Trocknen verliert es sein Wasser bis auf 4 Mol. (Vgl. diesen Bericht S. 247.)

H. Moisson (3) hat über die *Oxyde des Eisens* Mittheilung gemacht. Wird reines Eisenoxyd, durch Glühen von Eisenoxalat erhalten, während 30 Minuten im Wasserstoffstrom auf 350° erhitzt, so resultirt magnetisches *Eisenoxyduloxyd*; wird es während 20 Minuten auf 500°, im übrigen aber unter den gleichen Bedingungen erhitzt, so bildet sich ein schwarzes magnetisches pyrophorisches Pulver, das aus *Eisenoxydul* besteht. Dieses

(1) JB. f. 1876, 247. — (2) Compt. rend. 85, 443. — (3) Compt. rend. 84, 1296.

Eisenoxydul zersetzt Wasser langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 100°; Salpetersäure wirkt unter Feuererscheinung ein; läfst man trockenen Sauerstoff darüber streichen, so findet lebhaftes Erglühen statt. Es hat eine solche Verwandtschaft zum Sauerstoff, dafs es selbst Kohlensäure bei einer Temperatur gegen 500° zerlegt und Kohlenoxyd bildet. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt es dagegen auf trockene Kohlensäure nicht ein; es behält seine pyrophorischen Eigenschaften im Vacuum, auch wenn es in einer Stickstoffatmosphäre auf 450° erhitzt wird. Wird das Eisenoxyd statt bei 500° bei 700° durch Wasserstoff reducirt, so wird *metallisches Eisen* erhalten, das keine pyrophorischen Eigenschaften mehr besitzt. Statt des Wasserstoffs kann man sich auch des Kohlenoxyds als Reductionsmittel bedienen und zwar ist der Gang der Reaction genau derselbe. Bei 350° entsteht Eisenoxyduloxyd, bei 500 Eisenoxydul, bei 700 bis 800° metallisches Eisen. Er hat ferner gefunden, dafs man auch dieselben Resultate erhält, wenn man statt die Temperatur zu ändern die Zeitdauer des Versuchs sich ändern läfst. So erhält man bei der Temperatur des siedenden Schwefels (440°) am Ende von 6 Stunden Eisenoxydul, nach 12 Stunden aber metallisches Eisen. Bei der Siedetemperatur des Quecksilbers (350°) entsteht nach einer Stunde Magneteisen, nach etwa 10 Stunden Eisenoxydul und nach etwa 36 Stunden metallisches Eisen. Das so bei niederer Temperatur bereitete Eisen besitzt gleichfalls pyrophorische Eigenschaften, wird es aber auf 700° erhitzt, so verliert es dieselben. In ähnlicher Weise kann auch das pyrophorische Eisenoxydul, wenn es auf 1000° erhitzt wird, seine pyrophorischen Eigenschaften verlieren, indem es in die von Debray (1) beobachtete, bei hoher Temperatur gebildete Modification des Eisenoxyduls übergeht.

G. W. Waine (2) hat, um die Frage zu entscheiden, ob der Niederschlag von *Eisenphosphat* verschiedene Zusammensetzung besitze, je nachdem man ihn bei überschüssigem Natri-

(1) JB. f. 1857, 75. — (2) Chem. News 26, 182.

umphosphat oder Eisenchlorid fällt, zwei Proben von Eisenphosphat, eine durch Zusatz von Eisenchlorid zu der Natriumphosphatlösung, eine zweite umgekehrt durch Zusatz von Natriumphosphat zu der Eisenchloridlösung dargestellt und die beiden Niederschläge von der gleichen Zusammensetzung 2 $FePO_4$ + 5 H_2O gefunden.

S. M. Jörgensen (1) hat die schon von Berzelius (2) und Rose (3) bei Erhitzen der eisenhaltigen Phosphorsalzperle erhaltenen Krystalle näher untersucht und dieselben aus wasserfreiem *Ferrinatriumpyrophosphat* $(P_2O_7)_2Fe_2Na_2$ bestehend nachgewiesen. Erwärmt man das bei starkem Erhitzen von Phosphorsalz mit Eisenoxyd erhaltene bräunliche vollkommen durchsichtige Glas in einer Platinschale über einer Bunsen'schen Lampe, so schmilzt es allmählich und erstarrt jetzt beim Erkalten deutlich krystallinisch und perlglänzend. Verdünnte warme Salzsäure entzieht demselben hauptsächlich phosphors. Natron und nur wenig Eisen und es hinterbleibt ein vollständig krystallinischer bläulicher perlglänzender Rückstand, der theils aus rhombischen Tafeln, theils aus horizontal gestreiften, durch spitze Pyramiden beendigten Prismen besteht. Verdünnte Salzsäure und Salpetersäure ist fast ohne Wirkung, etwas leichter löst es sich in conc. Salzsäure. Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure löst es sich zwar nicht, verliert aber vollständig seine krystallinische Structur und beim Erwärmen mit Wasser und etwas Salzsäure erhält man jetzt eine klare braune Lösung. Beim Schmelzen mit kohlens. Natron wird es vollständig zersetzt in Eisenoxyd und phosphors. Natron. Aus geschmolzenem Phosphorsalz läſst es sich umkrystallisiren. Es löst sich zuerst zu einem klaren Glas, das bei wiederholtem Erhitzen krystallinisch wird.

G. Mankiewicz (4) empfiehlt zur Darstellung des *Liquor ferri acetici* den durch Fällen mit Ammoniak entstandenen Niederschlag von Eisenoxydhydrat auf dem Colatorium der

(1) J. pr. Chem. [2] **16**, 342. — (2) Anwend. d. Löthrohrs, Nürnberg 1828, 93. — (3) JB. f. 1867, 7. — (4) Arch. Pharm. [3] **16**, 516.

Winterkälte auszusetzen, so dafs er vollständig frieren kann und ihn dann langsam in der Stubenwärme aufthauen zu lassen, wobei das Wasser abläuft. Man soll auf diese Weise ein leicht in Essigsäure sich lösendes Eisenoxydhydrat erhalten, weil eben die niedere Temperatur die Bildung weniger löslicher Hydrate verhindert.

C. Bernbeck (1) hat eine Vorschrift zur Bereitung von *Ferrum albuminatum solutum* angegeben.

G. Vortmann (2) hat aus einer mehrere Tage an der Luft gestandenen Lösung von kohlens. Kobaltoxydul in kohlens. und caustischem Ammoniak beim Behandeln mit Salzsäure in der Kälte einerseits und beim Kochen andererseits zwei neue *Kobaltammoniumverbindungen* dargestellt, welche in einem ähnlichen Verhältnifs zu einander wie das Roseo- und Purpureokobaltammoniumchlorid zu stehen scheinen, sich von diesen aber dadurch unterscheiden, dafs sie statt 10 nur 8 NH_3 auf Co_2 enthalten und daher als Octaminroseo- und Octaminpurpureochlorid zu bezeichnen sind. *Octaminpurpureochlorid* $Co_2(NH_3)_8(H_2O)_2Cl_6$ erhält man, wenn man die oxydirte und durch Eindampfen concentrirte ammoniakalische Kobaltlösung mit halbverdünnter Salzsäure übersättigt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Lösung eine rein violette Farbe angenommen hat; das nach 12- bis 24stündigem Stehen niedergefallene Krystallpulver wird mit Alkohol gewaschen und zur Trennung von beigemengtem Decaminpurpureochlorid in kaltem Wasser gelöst und die Lösung aufs neue mit conc. Salzsäure in der Kälte gefällt. Es krystallisirt in kleinen Octaëdern von tief violetter Farbe, welche leicht in Wasser löslich sind; aus der wässerigen Lösung wird es durch conc. Salzsäure nur theilweise niedergeschlagen, bei 120° verliert es nichts an Gewicht, stärker erhitzt giebt es neben Salmiak und Ammoniak auch Wasser ab. Es ist isomer mit dem von F. Rose (3) erhaltenen Praseokobaltchlorid, von dem

(1) Arch. Pharm. [3] **11**, 521. — (2) Ber. 1877, 154 u. 1451. — (3) Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen, Heidelberg 1871.

es sich nur dadurch unterscheidet, dafs die zwei Mol. H_2O inniger gebunden sind und nicht beim Trocknen fortgehen. Beide Salze lassen sich jedoch leicht in einander überführen. Wird Praseokobaltchlorid mit halbverdünnter Salzsäure erhitzt, so erhält man eine tiefviolette Lösung, aus der beim Erkalten sich das Octaminpurpureochlorid abscheidet, umgekehrt giebt letzteres Salz beim vorsichtigen Versetzen seiner Lösung in conc. Schwefelsäure mit Salzsäure nach längerem Stehen grüne nadelförmige Krystalle von Praseokobaltchlorid. *Octaminroseochlorid* $Co_2(NH_3)_8(H_2O)_2Cl_6$, $2\,H_2O$ entsteht durch Fällen der oxydirten ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure in der Kälte als hochrother Niederschlag, der aus einer verdünnten Lösung nach einiger Zeit, dafür aber in kleinen glänzenden Kryställchen sich abscheidet. Er enthält stets das gewöhnliche Decaminchlorid beigemengt, von welchem es sich auch durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure nicht ganz befreien läfst. *Praseokobaltchlorid* $Co_2(NH_3)_8$, Cl_6, $2\,H_2O$ bildet sich in reichlicher Menge, wenn die vom Octaminroseochlorid abdecantirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade so lange erwärmt wird, bis sie eine rein blauviolette Farbe angenommen hat; sehr leicht erhält man es auch durch Auflösen der Octamincarbonate in conc. Schwefelsäure und Versetzen der Lösung mit Salzsäure, bis das Aufbrausen aufhört. Neben diesem Salz entsteht auch noch etwas Dichrokobaltchlorid, welches in seinen Eigenschaften mit dem von Fr. Rose unter diesem Namen beschriebenen Salze übereinstimmte. Das gleichfalls von Rose beschriebene schwarze Salz $Co_2(NH_3)_6$, Cl_4, NH_2Cl, für welches Er den Namen *Melanochlorid* vorschlägt, erhält man nach der von Ihm angegebenen Methode zur Darstellung der Kobaltammoniumverbindungen nur in geringer Menge. Es hat bei 110° getrocknet eine grünschwarze, beim Trocknen über Schwefelsäure eine grauviolette Farbe, es ist durch Wasser sehr leicht zersetzbar, in Schwefelsäure löst es sich zu einer braunschwarzen Flüssigkeit, die schon bei gelindem Erwärmen unter Stickstoffentwicklung eine pfirsichblüthrothe Farbe annimmt. Er hat ferner noch andere Salze dieser Kobaltoctamine beschrieben. *Octaminsulfate* erhält man, wenn

die ursprüngliche Lösung statt mit Salzsäure mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol versetzt wird, wobei sehr bald hochrothe nadelförmige Kryställchen $Co_2(NH_3)_8(SO_4)_3$, $6 H_2O$ sich abscheiden. Wird die wässerige mit Schwefelsäure versetzte Lösung gekocht, so wird sie violett und auf Zusatz von Alkohol scheiden sich, wenn warm, ein allmählich erstarrendes Oel, wenn kalt, rothviolette Nädelchen $Co_2(NH_3)_8(SO_4)_3$, $4 H_2O$ ab. *Octaminearbonate.* Ein saures Carbonat ist in der ursprünglichen ammoniakalischen Lösung enthalten, wenn sie lange Zeit der Luft ausgesetzt war, und scheidet sich gemengt mit anderen Salzen auf Zusatz von Alkohol aus der Lösung ab. Es krystallisirt in carmoisinrothen 1 cm langen Prismen $Co_2(NH_3)_8O_3(CO_2)_4$, $2 H_2O$. Die Mutterlauge des vorigen Salzes giebt auf weiterem Alkoholzusatz violettrothe rhombische Blättchen des *neutralen Carbonats* $Co_2(NH_3)_8(CO_3)_3$, $3 H_2O$. Wird zur Darstellung der ammoniakalischen Kobaltlösung ein mit basischem Kobaltsulfat verunreinigtes Kobaltoxydulcarbonat verwendet, so giebt die, lange Zeit der Luft ausgesetzte Lösung auf Zusatz von Alkohol kupferrothe Blättchen von *kohlens. Octaminsulfat* $Co_2(NH_3)_8SO_4(CO_3)_2$, $3 H_2O$.

F. W. Clarke (1) hat beim langsamen Verdunsten einer Lösung von *jods. Kobalt* kleine rothe Krystalle von der Zusammensetzung $Co(JO_3)_2$, $6 H_2O$ erhalten, die somit verschieden sind von denen, welche nach Rammelsberg (2) beim Erkalten aus einer heifsen Lösung herauskrystallisiren und die Zusammensetzung $Co(JO_3)_2$, H_2O besitzen. Das neue Salz bildet dem Nitrat ähnliche rothe Krystalle, beim Erhitzen auf 135° verliert es $4 H_2O$, sein spec. Gew. ist 3,6426 bei 16° und 3,6893 bei 21°. Das entsprechende *Nickeljodat* $Ni(JO_3)_2$, $6 H_2O$ bildet kleine grüne in der Farbe dem Nitrat gleichende Krystalle vom spec. Gew. 3,6954 bei 22°.

W. E. Gard (3) hat in dem käuflichen *Nickel* stets erhebliche Mengen von Kohlenstoff und Silicium nachzuweisen ver-

(1) Sill. Am. J. [3] **14**, 280. — (2) Ann. Phys. **44**, 545. — (3) Sill. Am. J. [3] **14**, 274.

mocht und deshalb Versuche über die Verbindbarkeit des *Nickels mit Silicium oder Kohlenstoff* angestellt. Um zunächst zu untersuchen, ob Kieselsäure bei der Reduction des Nickeloxyds durch Kohle gleichfalls reducirt und vom geschmolzenen Nickel aufgenommen werde, hat Er reines Nickeloxyd mit seinem halben Gewicht fein gepulverten Quarzes innig gemengt und mit genügend Holzkohle bis zum Schmelzen erhitzt. Er erhielt hierbei einen vollkommen geschmolzenen homogenen nicht magnetischen Metallkuchen von weifser Farbe und dem spec. Gew. 7,73. Er enthielt 9 bis 9,5 Proc. Kohlenstoff und 6 bis 6,2 Proc. Silicium. Bei einem zweiten Versuch wurde 1/2 Pfund von granulirtem käuflichem Nickel zwischen Kohlenschichten eingebettet und langsam bis zum Schmelzen erhitzt. Das resultirende Metall war stark magnetisch, weich und bis zu einem gewissen Grade schmiedbar, spec. Gew. 8,04. Es enthielt :

Gesammtkohlenstoff	2,105 Proc.	2,13 Proc.
Graphit	2,03 „	1,99 „
Silicium	0,36 „	—

Um die Einwirkung des Nickels und Kobalts auf Kohlenwasserstoffe zu zeigen, wurden die Metalle in einem Strom von Sumpfgas längere Zeit geglüht und wurde hierbei eine merkbare Gewichtszunahme constatirt, ohne dafs eine Anlagerung von Kohlenstoff bemerkbar gewesen wäre. Es scheint somit, dafs derselbe im gebundenen Zustand von dem Metall aufgenommen worden sei.

F. W. Clarke (1) hat über einige *Metallfluoride* Mittheilung gemacht. *Nickelfluorid* scheidet sich aus der durch Lösen von Nickeloxydulhydrat in wässeriger Flufssäure entstehenden grünen Lösung beim Eindampfen in körnigen Krystallen von der Zusammensetzung $NiFl_2, 3H_2O$ und spec. Gew. 2,014 bei 19° aus. Es ist daher verschieden von dem von Berzelius dargestellten, welches nur $2H_2O$ besitzt. Das wasserfreie Nickelfluorid $NiFl_2$ hat das spec. Gew. 2,855 bei 14°. Das Molekularvolumen des Wassers ist danach 13,65, was mit dem von Ihm (2)

(1) Sill. Am. J. [3] 13, 291. — (2) JB. f. 1874, 11.

früher gefundenen Durchschnittswerth 13,76 sehr nahe übereinstimmt. Ein Doppelfluorid mit Nickel und Silber darzustellen gelang nicht. Nur einmal erhielt Er hell apfelgrüne Nadeln mit mikroskopischen Rhomboëdern vermischt, welche einem sehr wasserhaltigen Doppelsalz der beiden Fluoride anzugehören scheinen. *Zinkfluorid* $ZnFl_2$, $4 H_2O$, spec. Gew. 2,567 bei 10° und 2,535 bei 12°. Das wasserfreie Salz hat das spec. Gew. 4,556 bei 17° und 4,612 bei 12°. Das daraus berechnete Molekularvolumen des Krystallwassers ergiebt einen Werth von 11,4 bis 11,8, liegt daher beträchtlich unterhalb des gewöhnlichen Mittelwerths.

J. Margottet (1) hat über die Verbindungen des Selens und Tellurs mit Zink und Cadmium nähere Mittheilung gemacht. *Selenzink* ZnSe, bildet sich beim Erhitzen von Selen und Zink oder leichter beim Glühen von Zink in einem Strom von Selenwasserstoff und sublimirt in einem langsamen Strom von Wasserstoff, wenn es in einem Porcellanrohr zu lebhafter Rothgluth erhitzt wird in röthlich-gelben regulären Krystallen, vom spec. Gew. 5,40. *Tellurzink* ZnTe, durch Zusammenschmelzen von Zink und Tellur und Sublimation im Wasserstoffstrom dargestellt, bildet grofse rubinrothe reguläre Krystalle; sie zeigen (110) ∞O, gewöhnlich nach einer trigonalen Axe verlängert mit kleinen Flächen von (111) O; spec. Gew. 6,34. *Selencadmium* CdSe, Darstellung wie die vorigen nur bei niederer Temperatur. Die schwarzen nicht regulären Krystalle bilden Lamellen, welche in zwei senkrechten Richtungen gestreift sind, ihre Körperfarbe ist gelb bis blutroth, je nach der Dicke, spec. Gewicht 5,80. *Tellurcadmium* CdTe, schwarze reguläre Krystalle mit (100) ∞O∞, spec. Gew. 6,20.

A. Ditte (2) hat beobachtet, dafs *Schwefelcadmium* im frisch gefällten Zustande in nicht unbeträchtlicher Menge in Schwefelammonium löslich ist. Wenn man einer sehr verdünnten Cadmiumlösung einige Tropfen Schwefelammonium zusetzt, so

(1) Compt. rend. **84**, 1293; Zeitschr. Kryst. **2**, 106. — (2) Compt. rend. **85**, 402.

erhält man den charakteristischen gelben Niederschlag, der sich jedoch im Ueberschufs sofort löst. Diese Löslichkeit des Schwefelcadmiums nimmt mit Erhöhung der Temperatur zu und verdoppelt sich bei etwa 60°, läfst man eine solche bei 60° gesättigte Lösung von Schwefelcadmium sehr langsam erkalten, so erhält man kleine durchscheinende Krystalle; auch beim Verdunsten der Lösung über Kalk werden neben Schwefel kleine Krystalle von Schwefelcadmium erhalten. Die mit Schwefelcadmium gesättigte Lösung von Schwefelammonium enthält etwa 2 g im Liter. Bei weitem geringer ist das Lösungsvermögen der fixen Alkalisulfide und es wird sich daher empfehlen, den bei der chemischen Analyse erhaltenen Schwefelwasserstoffniederschlag nicht mit Schwefelammonium, sondern wie bei Gegenwart von Schwefelkupfer mit Schwefelkalium zum Lösen der sauren Metallsulfide zu behandeln.

M. Rosenfeld (1) hat einige Angaben über *neutrales* und *basisches Bleichromat* gemacht. Bereitet man aus Chromgelb und Kalilauge eine breiige Masse und legt ein Stück festes ganz wasserfreies Aetzkali hinein, so bemerkt man nach einigen Stunden die Abscheidung von gelben aus mikroskopischen Prismen oder Combinationen von Prismen mit Pyramiden bestehenden Kryställchen von neutralem Kaliumchromat und neben diesen die Bildung goldglänzender Schüppchen von Bleioxyd. Durch Behandeln mit Wasser, lassen sich die beiden Körper nicht von einander trennen, indem die Masse sich sogleich in ein ziegelrothes Gemisch von Chromgelb und Chromroth verwandelt. Nur dadurch, dafs man das überschüssige Alkali durch Decantiren mit absolutem Alkohol entfernt, hierauf wieder mit Alkohol überschichtet, so viel Wasser hinzufügt, bis die goldähnlichen Blättchen durch Lösen des Kaliumchromats deutlich sichtbar werden, nun die Flüssigkeit rasch abgiefst und diese Operation mehrmals wiederholt, läfst sich eine Scheidung bewerkstelligen. Dieses Verhalten eines Gemenges von Kaliumchromat und Bleioxyd

(1) J. pr. Chem. [2] **15**, 239.

gegen Wasser, führte zu einer neuen *Darstellung von Chromroth.* Mengt man beide Substanzen im Verhältnifs 2 PbO : K_2CrO_4 innig mit einander und überschichtet dasselbe mit wenig Wasser, so verwandelt es sich in rothes basisches Bleichromat. Noch schneller erhielt man dasselbe, wenn man das Gemenge erhitzt und noch warm mit Wasser übergiefst. Bei überschüssigem Kaliumchromat entsteht *Chromgelb.*

M. P. Muir (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die lösende Wirkung verschiedener *Salzlösungen auf Blei* vervollständigt. Der Niederschlag, welcher sich an der Oberfläche des exponirten Bleis oder am Boden der Gefäfse absetzt, besteht aus wasserhaltigem basischen Bleicarbonat 2 $PbCO_3$, $Pb(OH)_2$. Als allgemeine Regel läfst sich aufstellen, dafs je gröfser die Menge des gelösten Bleis ist, um so kleiner ist die Menge des als Hydrocarbonat abgeschiedenen Bleis. Ferner ergeben sich aus dem Resultat dieser Versuche folgende Schlufsfolgerungen. Das Hydrocarbonat des Bleis ist löslicher in der Salzlösung, wenn Luft nicht zutreten kann; wird Kohlensäure hinzugefügt, so nimmt die Löslichkeit zu; eine Lösung von Kalicarbonat ist ohne lösende Wirkung auf das Salz; durch die Einwirkung der Luft wird eine langsame Ausscheidung des gelösten Hydrocarbonats veranlafst, am langsamsten erfolgt dieselbe aus der Ammoniumnitratlösung. Die Reihenfolge der Löslichkeit des Bleihydrocarbonats, welche Er experimentell bestimmt hat in den verschiedenen Flüssigkeiten, fällt nahe zusammen mit der Löslichkeit des metallischen Bleis in diesen Flüssigkeiten.

S. de Luca (3) hat in einigen zu Pompeji gefundenen Bronzegegenständen die Bildung von *krystallisirtem kohlens. Blei* beobachtet, was um so beachtenswerther ist, da das Blei jedenfalls im metallischen Zustande in dieselben eingegossen wurde und sich somit die Bildung des krystallisirten Carbonats innerhalb eines historischen Zeitraums vollzogen hat.

(1) Chem. Soc. J. 1877, 1, 666; Chem. News 35, 82, 110. — (2) JB. f. 1876, 255. — (3) Compt. rend. 84, 1457.

G. Bischof (1) hat an einer Bleiröhre, welche mehrere Monate lang in Wasser tauchte, einen weifsen Anflug beobachtet, der gröfstentheils aus *kohlens. Blei* bestand. Er warnt daher vor der Benutzung von Bleiröhren zu Wasserleitungen u. s. w.

W. H. Watson (2) hat Seine Untersuchungen über die Einwirkung des *Meerwassers auf Blei und Kupfer* mitgetheilt. Die erhaltenen Resultate lassen sich in folgender Tabelle zusammenstellen. Die Zahlenangaben sind in Grains ausgedrückt und beziehen sich auf 1 Gallone (70000 Grains) Meerwasser :

Tage der Einwirkung	Blei in Lösung	Kupfer in Lösung	im Niederschlag	Total
4	0,0301875	0,28625	7,00	7,28625
7	0,0422625	0,12250	11,20	11,32250
14	0,0483000	0,10500	12,60	12,70500
32	0,0815219	0,10500	12,95	13,05500

Derselbe (3) hat auch die Einwirkung verschiedener *fetter Oele auf Kupfer* genauer untersucht. Er findet, dafs Paraffinöl und Castoröl wenn rein am wenigsten, Spermacetöl und Robbenthran nur wenig, die Pflanzenöle und darunter namentlich das Leinsamenöl sehr beträchtlich auf das Kupfer einwirken.

F. W. Shaw und Th. Carnelly (4) haben versucht, ob nicht die schädliche Wirkung, welche manche *Salzlösungen auf Kupfer* ausüben, dadurch verhindert werden könnte, dafs man das Kupfer durch Ueberstreichen mit einer Schwefelammoniumlösung oberflächlich mit einem Kupfersulfidüberzug versieht. Aus diesen Versuchen ergab sich, dafs der Anflug von Sulfid die Wirkung des destillirten Wassers nicht vermindert, im Gegentheil, wenn die Luft nicht vollständig abgehalten wird, erhöht; bei Anwendung von Salzlösungen konnte allerdings eine Abschwächung der Einwirkung beobachtet werden.

(1) Chem. Soc. J. 1877, 1, 428. — (2) Chem. News 35, 192. — (3) Chem. News 36, 200. — (4) Chem. Soc. J. 1877, 2, 642; Chem. News 35, 82.

W. K. J. Schoor (1) hat gefunden, daſs sich *Kupferhydrür* bildet, wenn man zu metallischem Zink eine mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von Kupfersulfat hinzusetzt. Das nach dem Filtriren erhaltene braune Pulver entwickelt Wasserstoff, wenn man es mit reinem Wasser übergieſst; noch energischer ist die Wasserstoffentwicklung auf Zusatz von Salzsäure, wobei gleichzeitig Kupferchlorür entsteht. Er schlieſst daraus, daſs der Verbindung die Zusammensetzung Cu_2H_2 zukomme.

F. Kessel (2) hat sich eingehender mit dem Studium der *Doppelsalze des unterschwefligsauren Kupferoxyduls* beschäftigt. Das Natriumsalz, welchem nach Lenz und Siewert (3) die Zusammensetzung $Na_2S_2O_3, Cu_2S_2O_3, CuS + 4H_2O$ zukommt, ändert dieselbe mit der Temperatur. Bei $+ 10^0$ dargestellt, besitzt es eine dem Siewert'schen Salze sehr nahe kommende Zusammensetzung (das Atomverhältniſs zwischen Na : Cu : S ist 2 : 3 : 5); bei $- 10^0$ dargestellt kommt ein Atomverhältniſs 4 : 1 : 4 angenähert heraus. Zu den merkwürdigsten Eigenschaften dieses Salzes gehört wohl die, daſs es mit kalter concentrirter Salzsäure zu einer weiſsen Masse zersetzt wird, die weder Schwefel noch Chlorkupfer enthält, im trockenen Zustand sich unverändert hält, mit feuchter Luft oder mit Wasser sich blau, später unter Abscheidung von Schwefelkupfer und Entwicklung von schwefliger Säure sich braun färbt. Es löst sich vollkommen farblos in Ammoniak, die Lösung wird an der Luft langsam blau, in verdünnter kalter Essigsäure ist es ziemlich löslich, mit Alkalien entsteht ein Niederschlag von Kupferoxydul, von verdünnten Mineralsäuren wird es zum Theil gelöst, zum Theil unter Abscheidung von Schwefelkupfer zersetzt. Nach Abzug des beigemengten Chlornatriums ergiebt sich das Atomverhältniſs Na : Cu : S = 3 : 1 : 3, so daſs das weiſse Salz nicht allein Cu, sondern auch Schwefel verloren haben muſs.

(1) Arch. néerland. **12**, 96. — (2) Ber. 1877, 1677; Berichtigung, Ebendas. 2000. — (3) Ann. Phys. **56**, 328.

Wenn das gelbe Siewert'sche Salz mit Wasser gekocht wird, so wird es in Kupfersulfid, schweflige Säure und Natriumsulfat zerlegt, daneben entsteht auch wahrscheinlich etwas freie Schwefelsäure. Dieselbe Zersetzung erfährt unbegreiflicher Weise auch das bei niederer Temperatur abgeschiedene, welches doch sicher mehr als 1 Mol. Natriumhyposulfit auf 1 Mol. Kupferoxydulhyposulfit enthält. Das weifse Salz erleidet beim Kochen genau dieselben Veränderungen. Die Annahme von Renesse (1), dafs ein Gemenge von Kupfersulfür und Schwefel entstehe, ist nicht zulässig. Dem Niederschlag ist nur dann Schwefel beigemengt, wenn die Kupferlösung mit einem grofsen Ueberschufs von unterschwefligs. Natron gekocht wird, der Schwefel ist in diesem Falle durch Zersetzung des Natriumhyposulfits mittelst der bei der Reaction auftretenden freien Schwefelsäure entstanden.

M. Sidot (2) hat die Einwirkung des *Phosphors auf Kupfersulfatlösung* näher untersucht und neben *Phosphorkupfer* und metallischem Kupfer das Auftreten von Schwefelsäure und Phosphorsäure beobachtet. Eine Wasserstoffentwicklung konnte Er erst, wenn nahezu alles Kupfer aus der Lösung verschwunden war beobachten und Er glaubt daher, dafs derselbe eine Verbindung mit dem Phosphor eingehe, die sofort zerstört werde, wenn kein Kupfer in der Lösung mehr vorhanden sei. Um den überschüssigen Phosphor von dem Kupfer und Phosphorkupfer zu trennen, wird das Ganze mit heifsem Wasser behandelt, der geschmolzene Phosphor abtropfen gelassen und schliefslich die noch zurückbleibende kleine Menge Phosphor durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Das so erhaltene *Phosphorkupfer* ist schwarz und an der Luft und im Wasser unveränderlich, sein spec. Gewicht ist 6,350, es schmilzt in der Rothglühhitze unter Verlust von 10 Proc. zu einem metallischen grauweifsen Klumpen zusammen, der sich leicht pulvern läfst. Wenn man es

(1) Maandlad voor natuurwetenschap, 3. Jahrgang, 1872 bis 1873. — (2) Compt. rend. 84, 1454.

die Temperatur noch mehr steigert, so wird Phosphor frei und man erhält nach dem Erkalten eine stahlharte weifse Masse von aufserordentlich hellem Klang, der besonders zum Vorschein kommt, wenn man etwas Zinn zusetzt. Das schwarze oder geschmolzene Phosphür verbrennt, wenn fein gepulvert, im Chlorgas sehr lebhaft. Mit Cyankalium und etwas Wasser gemengt entwickelt sich selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff. Von Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure scheint es in der Kälte nicht angegriffen zu werden. Mit Salpeter erhitzt verpufft es sehr lebhaft und es entsteht ein in Wasser leicht lösliches Kupfersalz, welches angesäuert mit Ferrocyankalium einen sehr schön rothen Niederschlag von Ferrocyankupfer giebt, der von dem bisher bekannten verschieden ist. Zur Darstellung gröfserer Quantitäten des Phosphürs läfst man die Einwirkung des Phosphors auf die Kupfersulfatlösung in der Hitze vor sich gehen. Wenn man das Phosphür in Phosphordampf zur Rothgluth erhitzt, so erhält man sehr schöne metallglänzende hexagonale Krystalle eines eigenthümlichen Phosphürs. Dasselbe läfst sich leichter erhalten, wenn man das schwarze Phosphür in einem geschlossenen Tiegel mehrere Stunden auf eine den Schmelzpunkt nicht überschreitende Temperatur erhitzt. Ein anderes krystallisirtes Phosphür läfst sich erhalten, wenn man ein inniges Gemenge von saurem phosphors. Kalk, Kupferoxyd und Kohle auf eine dem Schmelzen nahe Temperatur erhitzt; wobei ein metallischer kaum geschmolzener Klumpen sich bildet, dessen Oberfläche mit schön ausgebildeten Krystallen bedeckt ist. Wendet man bei dieser Operation keinen Ueberschufs von Kohle an, so findet sich manchmal der Klumpen mit einer Schicht von krystallisirtem pyrophosphors. Kalk bedeckt. Das Kupferphosphür hat die werthvolle Eigenschaft, dafs man durch dasselbe den verschiedenen Metallen bekannte und unveränderliche Quantitäten von Phosphor einzuverleiben vermag.

Prat (1) will, wie aus einer Mittheilung an die Société des

(1) Chem. News 25, 187.

Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux zu ersehen ist, ein neues Metall *Lavoesium* entdeckt haben. Es ist von silberweifser Farbe schmelzbar und flüssig, es bildet krystallisirbare farblose Salze, die folgende Reactionen zeigen. Kalilauge giebt einen weifsen im Ueberschufs unlöslichen Niederschlag, Ammoniak einen im Ueberschufs leicht löslichen Niederschlag, mit Ferrocyankalium entsteht ein charakteristischer wie die Blumenblätter der „roses du Bengale“ gefärbter Niederschlag; mit Schwefelwasserstoff entsteht zuerst eine braune Färbung, hierauf ein rehbraun gefärbter Niederschlag, Gerbsäure erzeugt einen gelbgrünen Niederschlag. Im Spectroskop zeigt es mehrere charakteristische Linien, welche jedoch sämmtlich mit denen des Kupfers zusammenfallen, so dafs es scheint, als ob dasselbe Kupfer enthält, von welchem es sich jedoch durch seine anderen Reactionen unterscheidet. Nach einer Mittheilung von W. H. Walenn (1) an den Herausgeber der Chemical News erhält man beim Arbeiten mit einer cyankalium- und ammoniumtartrathaltigen Kupferzinklösung, behufs der galvanischen Abscheidung von Messing, bei einer dem Gefrierpunkt nahen Temperatur am negativen Pol nahezu reines Zink abgeschieden, mit zunehmender Temperatur ändert dasselbe seine Farbe und bei einer bestimmten Temperatur wird ein ganz silberweifses Metall abgeschieden. Walenn glaubt nun, dafs diese silberweifse Zink-Kupferlegirung zu dem Lavoesium in einer gewissen Beziehung stehen möchte.

Den Beobachtungen von Oudemans (2) über *Disaggregation des Zinns* hat sich eine neue (3) angereiht. Nach Mittheilung des k. Feuerwerkslaboratorium in Spandau bekam eine gröfsere Quantität von Zinnblech blätterige Austreibungen und zerbröckelte an denselben in kleine Stückchen. Aehnlich, nur schwächer, litten gröfsere Quantitäten Billeton-Zinnblöcke. Das Zinn enthält nur Spuren fremder Metalle, keinen Schwefel und Phosphor, auch kein Zinnoxyd. Es läfst sich leichter pulverisiren

(1) Chem. News **35**, 154. — (2) JB. f. 1872, 256. — (3) Ann. Phys. [2] **2**, 304; Phil. Mag. [5] **4**, 158.

und in Salzsäure lösen als unverändertes Zinn. Es scheint danach, daſs wiederholte kleine Erschütterungen vereint mit öfteren stärkeren Temperaturwechseln bei dieser Disaggregation wesentlich mitwirken.

A. H. Church (1) hat einen Streifen eines weiſsen Metalls, welcher unter den Gewändern einer ägyptischen Mumie in der gewöhnlichen Lage der Skarabäen aufgefunden wurde, und dessen Alter mindestens auf 600 bis 700 Jahre v. Ch. zurückgeführt werden muſs, untersucht und denselben aus reinem *Zinn* bestehend gefunden, so daſs daraus hervorgeht, daſs schon die alten Aegypter das Zinn in reinem Zustande gekannt haben.

S. Natanson und G. Vortmann (2) haben über das jetzt zur Darstellung von Phosphorbronze dienende *Phosphorzinn* (3) Mittheilung gemacht, dasselbe läſst sich erhalten 1) durch Erhitzen eines Gemenges von 3 Thl. glasiger Phosphorsäure mit 1 Thl. Kohle und 6 Thl. Zinn, 2) durch bloſses Zusammenschmelzen glasiger Phosphorsäure mit Zinn, 3) durch Ueberleiten von Phosphordampf über geschmolzenes Zinn, 4) durch Aufwerfen von Phosphor auf geschmolzenes Zinn. Das nach diesen Methoden erhaltene Phosphorzinn war silberweiſs und von blätterig krystallinischem Gefüge, in Salzsäure unter Phosphorwasserstoffentwicklung löslich. Der Phosphorgehalt schwankte zwischen 0,75 bei der zweiten und 2,85 bei der dritten Darstellungsmethode. Wird dasselbe kurze Zeit mit Salpetersäure erhitzt und so viel Salzsäure zugegeben, daſs die durch Zinnsäure trüb gewordene Flüssigkeit sich eben klärt, so hinterbleibt ein aus kleinen gelblichen metallisch glänzenden Blättchen bestehender Rückstand, der 75,0 Proc. Zinn enthält. Von Salpetersäure wird die Verbindung erst nach langem Kochen angegriffen, in Salzsäure löst sie sich unter Phosphorwasserstoffentwicklung auf. Mit Kalilauge gekocht entsteht gleichfalls unter Phosphorwasser-

(1) Chem. News **36**, 168. — (2) Ber. 1877, 1459. — (3) Pelletier und Landgrebe, Schweigger's Journ. **55**, 104; Berthier, Ann. chim. phys. **38**, 180; H. Rose, Ann. Phys. **24**, 326; Schrötter, JB. f. 1849, 247; Vigier, JB. f. 1861, 117.

stoffentwicklung eine bräunlichgelbe Lösung, während silberweifse Blättchen von der Zusammensetzung SnP (gef. 79,5 ber. 79,9 Proc. Sn) ungelöst bleiben.

T. Carnelly und L. T. O'Shea (1) haben durch Einwirkung von Brom auf Zinn in einer W-förmig gebogenen Röhre *Zinntetrabromid* $SnBr_4$ erhalten. Durch Destillation wird es gereinigt und bildet dann eine farblose Flüssigkeit, welche zu einer Masse von farblosen Krystallen erstarrt. Sie schmelzen bei 30° und sieden ohne Zersetzung bei 201°, rauchen nicht und werden sehr langsam an der Luft zersetzt; lösen sich auch in Wasser ohne unmittelbare Zersetzung auf.

E. Wehrlin und E. Giraud (2) haben das von Tüttschew (3) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Titansäure erhaltene *Titanphosphorchlorid* $TiCl_4$, PCl_5 und das von Weber (4) dargestellte *Titanphosphoroxychlorid* $TiCl_4$, $POCl_3$ auch nach folgenden Reactionen erhalten. Das erstere bildet sich direkt beim Erhitzen gleicher Moleküle Titanchlorid und Phosphorchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 150°; das Oxychlorid $TiPCl_7O$ ähnlich, wenn man 2 Mol. Phosphorchlorid mit 1 Mol. Titansäure erhitzt. Es ist ein leicht krystallisirbarer Körper, welcher bei 110° schmilzt und bei 140° siedet. Bemerkenswerth ist namentlich das Verhalten dieser beiden Doppelchloride gegen Alkohole. Wirft man dieselben in kleinen Portionen in wasserfreien Aethyl- oder Methylalkohol, so vollzieht sich die Reaction nach folgenden Gleichungen :

$$TiPCl_9 + 7\,C_2H_5OH = 4\,HCl + 4\,C_2H_5Cl + TiCl(OC_2H_5)_3PO_4H_2$$

und

$$TiPCl_7O + 6\,C_2H_5OH = 3\,HCl + 3\,C_2H_5Cl + TiCl(OC_2H_5)_3PO_4H_2.$$

Nach Entfernung des Alkohols hinterbleibt das Reactionsproduct als eine gummiartige Masse von metallischem Geschmack, welche sich mit Wasser unter Bildung von Salzsäure und einer in Wasser und Aether unlöslichen, in Alkohol aber löslichen Ver-

(1) Chem. News 36, 264. — (2) Compt. rend. 85, 288. — (3) JB. f. 1867, 205. — (4) JB. f. 1867, 206.

bindung von der Zusammensetzung $TiO(C_2H_5O)_2, PO_4H_3$ zersetzt. Wird dieselbe erhitzt, so entweicht zunächst Chloräthyl, dann Aether und es bleibt eine Verbindung der Titansäure mit Phosphorsäure TiO_2, PO_4H_3 zurück. Schliefslich beschreiben Sie noch ein Verfahren zur Abscheidung von *metallischem Titan*, welches darin besteht, dafs Sie das Kaliumtitanfluorid mit einem gleichen Gewicht Eisenfeile zusammenschmelzen, wobei das Eisen das gebildete Titan aufnimmt, welches dann leicht durch Behandlung mit Salzsäure zu isoliren ist.

Yvon (1) hat die Zusammensetzung der *Wismuthnitrate* genauer untersucht. Das bei Gegenwart eines oder keines Ueberschufs an Säure, oder beim Eindampfen der zur Darstellung des basischen Wismuthnitrats dienenden Waschwässer erhaltene krystallisirte Wismuthnitrat hat immer dieselbe Zusammensetzung $Bi(NO_3)_3 + 5^1/_2 H_2O$. Beim Trocknen über 100° verliert es jedoch aufser dem Wasser auch noch Salpetersäure, wovon die abweichenden Angaben über seinen Wassergehalt herrühren mögen. Wird es längere Zeit im Oelbad auf 120° erhitzt, so entwickelt sich Wasser und Säure, es scheidet sich ein weifses Pulver *basisch salpeters. Wismuth* aus, welches nach Ihm die Zusammensetzung $Bi_2N_2O_8 + {}^1/_2 H_2O$ besitzen soll. Auch die basischen Wismuthnitrate, welche durch die Einwirkung des Wassers oder der kohlens. Erdalkalien entstehen, sollen die gleiche Zusammensetzung haben. Wenn man das ausgeschiedene basische Salz mit einer sehr grofsen Menge Wasser versetzt, so löst es sich bekanntlich wieder auf. Er hat nun gefunden, dafs sich im Laufe mehrerer Wochen kleine prismatische Krystalle daraus abscheiden, welche wieder der Formel $Bi_2N_2O_8 + {}^1/_2 H_2O$ entsprechen. Diese Krystalle sind von A. Des Cloiseaux (2) krystallographisch untersucht worden. Krystallsystem asymmetrisch. Die Hauptwinkel sind :

$$(110)\,(1\bar{1}0) = 57^\circ 20',\ (001)\,(110) = 56^\circ 25',\ (001)\,(1\bar{1}0) = 67^\circ 8'.$$

(1) Compt. rend. 84, 1161; Bull. soc. chim. [2] 27, 491. — (2) Compt. rend. 84, 1162; Zeitschr. Kryst. 2, 105.

Optische Axenebene genau parallel der Kante (110)(100) und sehr schief gegen (110). — Wird das durch Wasser abgeschiedene basische Salz öfters mit Wasser gewaschen oder mit einem Alkali behandelt, so erhält man die Verbindung $5 BiONO_3 + 3 Bi_2O_3 + 5^1/_2 H_2O$. — A. Ditte (1) macht darauf aufmerksam, dafs Er schon früher (2) zu den meisten von Yvon erhaltenen Resultaten gelangt sei, indem Er gezeigt habe, dafs das Nitrat $Bi(NO_3)_3 + 1^1/_2 H_2O$ sich in Berührung mit Wasser in das basische Nitrat Bi_2O_3, $N_2O_5 + H_2O$ und dieses in ein noch basischeres Salz $2 Bi_2O_3$, N_2O_5 zerlege, auf welches Wasser keine Einwirkung mehr ausübe.

M. P. Muir (3) hat Seine (4) Untersuchungen über *Wismuthverbindungen* fortgesetzt. Statt des früher beschriebenen Chromats Bi_2O_3, $4 CrO_3 + H_2O$ wird, wenn das zu dessen Darstellung dienende Chromat längere Zeit mit starker Salpetersäure erhitzt und hierauf, ehe ein gröfserer Theil der Salpetersäure ausgetrieben ist, wiederholt mit Wasser ausgekocht wird, ein hell orangerothes Salz erhalten, welches die Zusammensetzung $3 Bi_2O_3$, $7 CrO_3$ besitzt. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, wird aber leicht von verdünnten Mineralsäuren, besonders Salzsäure gelöst; kalte Kalilauge löst es theilweise und verwandelt es in ein lockeres hellgelbes Salz, kochende Kalilauge wandelt es gröfstentheils in ein schweres dunkel braunrothes in Wasser unlösliches Salz, welches die Zusammensetzung $3 Bi_2O_3$, $2 CrO_3$ besitzt und identisch mit einem von Löwe (5) durch Fällen einer nahezu neutralen Wismuthnitratlösung und Kaliumdichromat erhaltenen ist : $3 Bi_2O_3, 7 CrO_3 + 10 KOH = 3 Bi_2O_3, 2 CrO_3 + 5 K_2CrO_4 + 5 H_2O$. Bei einer wiederholten Darstellung des Salzes Bi_2O_3, $2 CrO_3$ (4) fand Er, dafs die gelbe Farbe des ursprünglichen Niederschlags nicht mehr vollständig in Roth übergehen wollte, sondern dafs sich ein schweres orange- bis ziegelrothes krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $5 Bi_2O_3$,

(1) Compt. rend. 84, 1317. — (2) JB. f. 1874, 108. — (3) Chem. Soc. J. 1877, 1, 24, 645. — (4) JB. f. 1876, 264. — (5) JB. f. 1856, 392.

$11 CrO_3 + 6 H_2O$ absetzte. Die Einwirkung des Kalihydrats ist dieselbe wie auf das oben beschriebene Salz. Beim Erhitzen wird es zuerst carmoisinroth, dann braun, indem es vollständig entwässert wird, vor dem Löthrohr geht es schliefslich in eine halbgeschmolzene graugrüne Masse über. Aus diesen und den früheren Untersuchungen über die Chromate des Wismuths geht hervor, dafs die Einwirkung der Säuren im Allgemeinen eine solche ist, dafs mehr oder weniger Wismuth entzogen und chromsäurereichere Verbindungen entstehen, Alkalien dagegen Chromsäure wegnehmen und basische Salze bilden. Er hat ferner die Einwirkung des Chlors und Broms auf erhitztes Wismuthoxyd näher untersucht, in der Hoffnung Oxychloride oder -Bromide des Wismuths zu erhalten, im ersteren Falle erhielt Er reines Wismuthtrichlorid, im zweiten Falle ein neues *Wismuthoxybromid* von ziemlich complicirter Zusammensetzung $Bi_{11}Br_7O_{13}$. Dasselbe ist ein milchweifses amorphes nicht zerfliefsliches Pulver, unveränderlich an der Luft. Es färbt sich beim Erhitzen dunkler, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, beim Erkalten nimmt es wieder die ursprüngliche Farbe an, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salz- und Salpetersäure, mit letzterer Brom entwickelnd. Wird das schon früher beschriebene Oxybromid $Bi_8Br_6O_9$ in einem Strom trockenen Ammoniaks erhitzt, so wird ein Sublimat in Form eines graugrünen Pulvers erhalten, während in dem Schiffchen halb geschmolzene metallische Kügelchen zurückbleiben, die letzteren bestehen aus reinem Wismuth, das Wismuthoxybromid BiOBr zeigt ähnliche Erscheinung, nur tritt das graugrüne Sublimat in geringerer Menge auf, das Wismuthoxyd wird ebenfalls beim Erhitzen im Ammoniakstrom zu Metall reducirt. Das aus dem Oxybromid $Bi_8Br_6O_9$ erhaltene graugrüne Sublimat hatte die Zusammensetzung $2 BiBr_3, 5 NH_3$. Es ist nicht zerfliefslich und wird auch nicht von Wasser zersetzt, es löst sich leicht in verdünnten Säuren, in starker Salpetersäure unter Entwicklung von Brom. Beim Erhitzen wird es unter Ausstofsen von Wismuthbromiddämpfen fast ganz verflüchtigt. Eine Lösung in Salzsäure liefert beim Verdunsten grofse hellgelbe tafelförmige Krystalle $2 BiBr_3, 5 NH_4Cl + H_2O$. Bezüg-

lich des von Ihm (1) beschriebenen *Wismuthpentoxydhydrats* (Wismuthsäure) erwähnt Er, dafs wenn eine weniger concentrirte Kalilauge angewandt wird und man den entstehenden chocoladebraunen Niederschlag einige Minuten mit conc. Salpetersäure kocht, ein rothgelbes amorphes in Wasser unlösliches, von Salzsäure unter Chlorentwicklung leicht zu lösendes Pulver Bi_2O_4, H_2O erhalten wird. Schrader (2), welcher, um den bei der Einwirkung von Chlor auf in Kalilauge suspendirtes Wismuthoxyd entstehenden Niederschlag kalifrei zu erhalten, gleichfalls concentrirte Salpetersäure anwandte, erhielt eine orangegelbe Verbindung Bi_2O_4, 2 H_2O. Er zeigt nun, dafs die Bildung dieser beiden Hydrate von der Länge der Einwirkung der concentrirten Salpetersäure abhängt, indem Er bei längerer Einwirkung der Salpetersäure gleichfalls das orangegelbe Hydrat erhalten konnte. Auch die Zusammensetzung der Niederschläge, welche durch Kalilauge aus einer Lösung des Wismuthpentoxydhydrats in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure erhalten werden, hat Er untersucht und jenen Bi_2O_3, 2 H_2O, diesen Bi_2O_3, H_2O zusammengesetzt gefunden und zwar gleichgültig, ob die Lösung vorher der Einwirkung reducirender Mittel unterworfen war oder nicht. Bezüglich der theoretischen Betrachtungen über die Constitution dieser verschiedenen Hydrate mufs auf das Original verwiesen werden. — Eine weitere Untersuchung (3) erstreckt sich auf die Zusammensetzung des durch Ferrocyankalium in einer möglichst neutralen Wismuthlösung erzeugten Niederschlags. Derselbe ist, wenn mit ausgekochten Lösungen operirt wird, zuerst rein weifs, färbt sich aber sehr bald apfelgrün und entspricht dem normalen *Wismuthferrocyanid* Bi_4, 5 $Fe(CN)_6$, welches jedoch sehr rasch, besonders beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, oder bei Einwirkung von Chlor oder Brom in eine olivengrüne (wahrscheinlich durch etwas Berlinerblau gefärbte) Verbindung *Wismuthferricyanid* Bi_2, 5 $Fe(CN)_6$ übergeht.

(1) JB. f. 1876, 265. — (2) JB. f. 1861. 269. — (3) Chem. Soc. J. 1877, 2, 40; Chem. News 35, 176.

Dieselbe Verbindung läfst sich auch als lohgelber amorpher Niederschlag durch Fällen einer möglichst neutralen Wismuthlösung mit Ferricyankalium und Trocknen des Niederschlags im Vacuum über Schwefelsäure erhalten. Sie ist unveränderlich an trockner und feuchter Luft, bei 100° getrocknet wird sie theilweise zersetzt, mit Wasser gekocht entwickelt sie Blausäure, durch Chlor wird sie bei Gegenwart von Wasser oder Alkalien zersetzt; durch Natriumamalgam wird sie in Ferrocyanid umgewandelt. Beim Erhitzen im verschlossenen Tiegel wird das Ferro- und Ferricyanid in eine schwarzbraune Masse verwandelt, welche aus Eisen, Wismuth, Kohle und etwas Cyan besteht. — In einer vierten Abhandlung (1) theilt Er nach einer erschöpfenden historischen Einleitung Seine Versuche über *Wismuthoxydul* mit. Nach der Methode von Schneider (2) dargestellt, ist es ein schwarzes fein krystallinisches nicht metallisch aussehendes Pulver, welches langsam an der Luft in weifses Wismuthoxydhydrat übergeht. Für sich erhitzt beginnt es bei 180° sich zu oxydiren und in Wismuthoxyd zu verwandeln; mit reducirenden Mitteln, wie Kohle oder Wasserstoff, wird es leicht zu Metall reducirt. Ein *Wismuthoxychlorid* $Bi_3Cl_5O_2$ oder $Bi_4Cl_4O_3$ kann in ähnlicher Weise wie ein Oxybromid durch Sublimation des Trichlorids oder durch Einwirkung von salpetriger Säure auf geschmolzenes Wismuthtrichlorid erhalten werden. Es ist ein röthlich-gelbes krystallinisches Pulver, unveränderlich an der Luft, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifser Salzsäure oder Salpetersäure. Mit Natronlauge gekocht wird es langsam in Wismuthoxydhydrat übergeführt. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer teigigen Masse, während Dämpfe von Trichlorid entweichen. Beim Schmelzen des Trichlorids mit Schwefel entsteht das schon von Schneider (3) dargestellte *Wismuthsulfochlorid* als dunkelrothe krystallinische Masse. Andere Verbindungen, wie $BiCl_3Br_2$, $BiOCl_3$, $BrSCl_3$ darzustellen, gelangen Ihm nicht.

(1) Chem. Soc. J. 1877, 2, 128; Chem. News 35, 216. — (2) JB. f. 1853, 364. — (3) JB. f. 1854, 357.

J. P. Cooke (1) hat eine neue Atomgewichtsbestimmung des *Antimons* ausgeführt. Aus der Synthese des Schwefelantimons, aus der Analyse des Antimonbromürs $SbBr_3$ und des Antimonjodürs SbJ_3 leitet Er den Werth Sb = 120 ab, wenn das Atomgewicht des Schwefels = 32 angenommen wird. Dieser Werth stimmt bis auf einige Zehntel mit der von Schneider (2) ausgeführten Bestimmung Sb = 120,3 überein, weicht aber beträchtlich von der Dumas'schen (3) Bestimmung Sb = 122 ab. Der Grund dieser Abweichung liegt nach Ihm darin, dafs Dumas das Atomgewicht durch Analyse des Antimonchlorürs ermittelte, in welchem stets ein constanter Gehalt an einem Oxychlorid zugegen ist.

Derselbe (4) theilt ferner neue Untersuchungen über Halogenverbindungen des Antimons mit. *Antimonchlorür* $SbCl_3$. Schöne Krystalle desselben können entweder durch Erkalten einer heifs gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff, oder in der bekannten Weise durch Ausgiefsen des noch flüssigen Theils, nachdem die geschmolzene Substanz theilweise wieder erstarrt ist, erhalten werden. Die Krystalle gehören dem orthorhombischen System mit den Formen 110 und 011, und dem Axenverhältnifs a : b : c = 1,263 : 1 : 1,109 an; spec. Gew. 3,064 bei 26°, Schmelzpunkt 72°, Siedepunkt 216°. *Antimonbromür* $SbBr_3$ läfst sich aufserdem noch durch Sublimation hrystallisirt erhalten; es bildet meistens nadelförmige Krystalle des orthorhombischen Systems (100, 010, 101, 110, 111?) a : b : c = 1,224 : 1 : 1,064; spec. Gew. 4,148 bei 23°, schmilzt bei 93°, siedet bei 280°. *Antimonjodür* SbJ_3 existirt in drei verschiedenen Modificationen, welche dem hexagonalen, rhombischen und monoklinen System angehören. Das hexagonale Jodür kann leicht aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff erhalten werden. Es bildet tief rubinrothe Krystalle mit den Combinationsformen 111,

(1) Contributions from the Chemical Laboratory of Harvard College. Abdruck aus the Proceedings of the Americain Academy of Arts and Sciences **13**, 1 bis 71. — (2) JB. f. 1856, 387. — (3) JB. f. 1859, 4. — (4) A. a. O. P. 72 bis 114.

100, 011; dieselben sind optisch einaxig mit sehr starker negativer Doppelbrechung, ihr spec. Gew. ist 4,848 bei 26°, ihr Schmelzpunkt 167°. Es sublimirt schon bei 100° und wenn die Temperatur 114° nicht überschreitet, werden grünlich-gelbe Krystalle der rhombischen Modification erhalten, über 114° geht jedoch die gelbe Modification wieder in die rothe über. Er stellt über diese gegenseitige Umwandlung ausführliche Betrachtungen an und glaubt, dafs die beiden verschiedenen Formen sich durch die verschiedene Art der Gruppirung dreier Moleküle erklären lassen, je nachdem dieselben über einander oder neben einander sich anlagern, werde die hexagonale oder die rhombische Form entstehen. Bemerkenswerth ist noch, dafs die Lösung des hexagonalen wie des rhombischen Jodürs in Schwefelkohlenstoff dieselbe grünlich-gelbe Färbung wie das rhombische Jodür zeigt, was beweist, dafs in der Lösung die Moleküle noch als isolirt betrachtet werden dürfen, in der rhombischen Modification die Einwirkung auf das Licht dieselbe ist wie die der vereinzelten Moleküle, während in der hexagonalen Modification diese Wirkung durch die besondere Art der Gruppirung modificirt geworden ist. Die monokline Modification des Antimonjodür wird erhalten, wenn eine Lösung von Antimonjodür in Schwefelkohlenstoff der Luft und dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt wird. Es bildet sich unter diesen Umständen freies Jod und ein Antimonoxyjodid. Wird nun, nachdem diese Einwirkung etwa 12 Stunden gedauert hat, das Lösungsmittel nebst dem gröfsten Theil des freien Jods durch Destillation auf dem Wasserbad entfernt und diese Operation mit neuen Mengen Schwefelkohlenstoff öfters wiederholt und der Rückstand aufs Neue in Schwefelkohlenstoff gelöst, so scheiden sich zuerst die rothen hexagonalen Krystalle, hernach gelbe monokline Krystalle von Antimonjodür aus. Die Gegenwart des freien Jods oder des Oxyjodids scheint übrigens die monokline Modification nicht zu bedingen, es ist vielmehr eher wahrscheinlich, dafs dieselbe abhängt von einer Aenderung, welche der Schwefelkohlenstoff unter dem Einflufs des Sonnenlichts erfährt (1). Das spec. Gew. des monoklinen Jodürs ist 4,768 bei

(1) Vgl. Löw, JB. f. 1868, 162; Sidot, JB. f. 1875, 184.

22°, es kann eine Temperatur von 120 bis 125° ertragen ohne in die rothe Modification überzugehen, erst über 125° beginnt langsam dieser Uebergang. Der Habitus der Krystalle wechselt je nach den Bedingungen zwischen prismatischen und tafelförmigen Formen, die hauptsächlichsten derselben sind 001, 110, 210, 011, 211, der Axenwinkel beträgt 70°16′, das Verhältniſs der Axen ist : klinodiagonale a = 1,6408, orthodiagonale b = 1, verticale c = 0,6682. *Antimonoxyjodide.* Bei der gleichzeitigen Einwirkung der Luft und des Sonnenlichts auf Antimonjodid entsteht unter Freiwerden von Jod ein Gemenge der beiden Oxyjodide SbOJ und $Sb_4O_5J_2$, als gelbes oder braungelbes in Schwefelkohlenstoff unlösliches Pulver. Beim Erhitzen auf 200° sublimirt Antimonjodür und es bleibt ein Rückstand, welcher nur noch aus dem letzteren Oxyjodid $Sb_4O_5J_2$ besteht. *Antimonoxybromide.* Bei der Einwirkung der Luft und des Sonnenlichts auf eine Lösung von Antimonbromid entsteht ein braunes Pulver, welches hauptsächlich aus dem Oxybromid SbOBr besteht, und das durch Zersetzungsproducte des Schwefelkohlenstoffs verunreinigt ist, und daher im reinen Zustand unzweifelhaft farblos wäre. Das Oxybromid $Sb_4O_5Br_2$ entsteht, wenn man eine Mischung von Antimonbromid und absoluten Alkohol auf 160° erhitzt; es bildet schöne monokline Krystalle. *Antimonoxychloride.* Die Verbindung SbOCl wurde nach der Methode von Schäffer (1) dargestellt; monokline Krystalle mit den Formen 110, 011, 001, dem Axenverhältniſs a : b : c = 0,8936 : 1 : 0,7587 und dem Axenwinkel 76°31′. Daneben bildet sich auch noch ein gleichfalls monoklin krystallisirendes und durch das Auftreten zahlreicher Combinationsformen ausgezeichnetes Oxychlorid $Sb_4O_5Cl_2$. Ein Oxychlorid von derselben Zusammensetzung, aber von etwas anderem Aussehen, scheidet sich aus der wässerigen mit einer ungenügenden Menge Weinsäure versetzten Lösung von Antimonchlorid aus. Ein weiteres in mikroskopischen rhombischen Prismen krystallisirendes Oxychlorid $Sb_8O_{11}Cl_2$ wurde von Ihm

(1) JB. f. 1868, 237.

erhalten, als Er gefälltes Antimonoxychlorid mit einer grofsen Menge Wasser, welches neben der von der Zersetzung herrührenden Salzsäure noch eine kleine Quantität Weinsäure enthielt, während der Sommermonate dem directen Sonnenlicht aussetzte.

H. Daubrawa (1) hat Versuche mitgetheilt, welche die Existenz einer *Trihydroxylantimonsäure* $SbO(OH)_3$ und eines *Antimonoxychlorids* $SbOCl_3$ möglich erscheinen lassen. Durch Zersetzung des Antimonpentachlorids durch Wasser wird eine Antimonsäure erhalten, welche anfänglich gelatinös, auf einer Gypsplatte getrocknet in weifse undurchsichtige opalartige Massen verwandelt wird, und welche die Zusammensetzung $H_8Sb_2O_9$ = $2H_3SbO_4 + H_2O$ besitzt, beim Trocknen über Schwefelsäure in H_3SbO_4, bei 100° in $H_4Sb_2O_7$, bei 200° in Metantimonsäure $HSbO_3$ und bei 275° in Antimonpentoxyd Sb_2O_5 übergeht, welch' letzteres erst über 300° sich in Antimontetroxyd Sb_2O_4 zu verwandeln beginnt. Es erscheint somit nicht undenkbar, dafs die über Schwefelsäure getrocknete Säure die dem Orthophosphorsäurehydrat entsprechende Orthoantimonsäure ist. Dafs ein dem Phosphoroxychlorid analoges Antimonoxychlorid wirklich existirt, geht aus folgenden Versuchen hervor. Läfst man 1 Thl. Wasser in 16 Thl. mit Eis gekühltes Antimonpentachlorid langsam eintropfen, so entsteht eine gelblich-weifse krystallinische Masse, die an der Luft zu einer dicklichen gelblichen Flüssigkeit zerfliefst, die im luftleeren Raum von Neuem nadelförmige verfilzte Krystalle anschiefsen läfst. In einem Röhrchen erhitzt schmilzt sie zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit, welche endlich siedet, rauchende Dämpfe ausstöfst und nach dem Erkalten zu einer weichen Krystallmasse erstarrt. Die Zahlen der Analyse stimmen mit der Formel $SbOCl_3$ gut überein. Ein eigenthümliches Verhalten dieses Oxychlorids gegen Alkohol sei noch erwähnt. In concentrirtem Alkohol löst es sich zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Abdampfen Salzsäure entwickelt und endlich eine gelbe klare zähe Masse zurückläfst, die lackartig erstarrt und von vielen

(1) Ann. Chem. 186, 110.

radialen Rissen durchsetzt wird und die möglicherweise ein *Triäthylantimoniat* $SbO(OC_2H_5)_3$ ist. Wenigstens scheint die Zersetzung durch Wasser in Alkohol und Antimonsäure dafür zu sprechen.

J. L. Smith (1) hält die Bezeichnungsweise der amerikanischen Chemiker *Columbium* statt *Niobium* für durchaus gerecht, da dieses Element als Columbium schon 45 Jahre früher, ehe man es Niobium genannt habe, von Hatchett entdeckt und charakterisirt worden sei.

M. Delafontaine (2) hat den *Samarskit* aus Nord-Carolina U. S. A. untersucht und in demselben vorzugsweise *Niobsäure* und *Tantalsäure* in Verbindung mit einigen seltenen Erden Didym, Thorium u. s. w. (s. d. Bericht S. 251) aufgefunden, die sogenannte Ilmensäure von Hermann konnte Er dagegen nicht entdecken und auch die Gegenwart der Titansäure ist zweifelhaft. Er hat ferner in dem von Shepard (3) als eine Varietät des Niobits (Columbits) beschriebenen *Hermannolith* gleichfalls hauptsächlich Niob- und Tantalsäure nachgewiesen. Er glaubt aus Seinen Versuchen schliefsen zu dürfen, dafs derselbe nicht specifisch verschieden von dem Niobit sei, und dafs sein etwas matteres Aussehen und seine dunklere Farbe nicht die Aufstellung einer besonderen Mineralspecies rechtfertige.

R. Hermann (4) will bei Seinen fortgesetzten (5) Untersuchungen über die Verbindungen der *Metalle der Tantalgruppe* noch ein viertes dahin gehörendes Metall *Neptunium* entdeckt haben. Das Material zu diesen Versuchen lieferte wieder ein Gemenge von Columbit mit Ferroilmenit, welches Er unter der Bezeichnung Tantalit im pulverförmigen Zustand erhalten hatte. Zur Trennung des Neptuniums von Tantal, Niob und Ilmenium (?) werden in der früher (5) angegebenen Weise die Kaliumdoppelfluoride dargestellt. Nachdem das Kaliumtantalfluorid sich beim Erkalten abgeschieden, krystallisirten beim Eindampfen der Lösung

(1) Ann. chim. phys. [5] **12**, 258. — (2) N. Arch. ph. nat. **59**, 176. — (3) JB. f. 1876, 1257. — (4) J. pr. Chem. [2] **15**, 105. — (5) JB. f. 1871, 287.

zunächst Gemenge von Kaliumniob- und -ilmeniumfluoride heraus und es bleibt eine saure Mutterlauge, welche Kaliumneptunfluorid mit Kaliumniobfluorid gemengt enthält. Durch Verdünnen mit ihrer 20fachen Menge Wasser und Versetzen mit überschüssigem Natronhydrat wird ein amorpher Niederschlag von neptunsaurem Natron gebildet, der sich von beigemengtem niobs. Natron durch nochmalige Behandlung mit seiner 25fachen Menge kochendem Wasser trennen läfst. Das ungelöst bleibende neptunsaure Natron wird mit Kaliumdisulfat zusammengeschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, wobei das Hydrat der Neptunsäure zurückbleibt, das über Schwefelsäure getrocknet wird. Das Atomgewicht des *Neptuniums* bestimmt Er durch Analyse des blätterigen Kaliumneptunfluorids $4 KFl, Np_3Fl_7 + 2 H_2O$ gleich 118. Das *Neptunsäurehydrat* hat danach die Zusammensetzung $Np_4O_7 + 15 H_2O$, ist ein lockeres weifses Pulver vom Aussehen der Magnesia alba, das beim Anfeuchten mit Wasser eine plastische Masse bildet, durch Glühen wird es in wasserfreie Neptunsäure Np_4O_7 übergeführt, das spec. Gew. dieser letzteren ist 4,51. Das Atomvolumen $\frac{584}{4,51} = 129,5$, woraus sich das Atomvolumen des Neptuniums = 17,79 und das spec. Gew. desselben = 6,55 berechnet. Das Hydrat der Neptunsäure wird, wie auch die Hydrate der andern Säuren dieser Gruppe, von schwachen Mineralsäuren mit Ausnahme der Flufssäure nicht gelöst. Lösungen von Fluorneptunium geben mit Fluoralkalien krystallisirende Verbindungen und werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Mit dem Tantalfluorid hat das Neptunfluorid das gemeinsam, dafs es mit Natronlauge einen amorphen Niederschlag giebt, der in kochendem Wasser sich nicht löst, wodurch es sich vom Niob- und Ilmeniumfluorid unterscheidet, welche damit krystallinische, in 25 Thl. kochendem Wasser lösliche Niederschläge eines Natronsalzes geben. Vom Tantal unterscheidet sich das Neptunium besonders dadurch, dafs sein Fluorid mit Fluorkalium eine leicht lösliche Verbindung bildet, während das Tantalkaliumfluorid 200 Thl. Wasser von 10° zur Lösung bedarf. Charakteristisch für die Neptunsäure ist die weingelbe, bei Anwendung

von neptuns. Natron goldgelbe Färbung der Phosphorsalzperle, Tantalsäure giebt eine farblose, Niobsäure eine blaue, Ilmensäure eine braune Perle. Auch gegen Gallusgerbsäure verhalten sich diese Säuren der Tantalgruppe verschieden, insofern als Tantalsäure schwefelgelb, Niobsäure orange, Ilmensäure ziegelroth, Neptunsäure zimmtbraun gefällt wird. Mit Zinn und viel überschüssiger Salzsäure erhitzt, löst sich das Hydrat der Neptunsäure wie die Säuren des Niobiums und Ilmeniums zu einer intensiv blau gefärbten Flüssigkeit auf. Er hat ferner über die Zusammensetzung der *Natrium- und Kaliumsalze* der $^4/_7$ *niobigen* $3 Na_2O, Nb_4O_7 + 11 H_2O$; $3 K_2O, Nb_4O_7 + 11 H_2O$ und $^4/_7$ *ilmenigen Säure* $Na_2O, Il_4O_7 + 13 H_2O$; $3 K_2O, Il_4O_7 + 15 H_2O$ und $7 K_2O, 2 Il_4O_7 + 27 H_2O$, sowie über die Darstellung von *Ilmensäure* IlO_3, deren *Natron-* $2 Na_2O, 3 IlO_3 + 9 H_2O$ und *Kalisalz* $K_2O, IlO_3 + 3 H_2O$ und über das entsprechende *Kaliumilmenfluorid* $3 KFl, IlFl_6 + H_2O$ Mittheilung gemacht. Da Er jedoch frühere Angaben gröfstentheils wiederholt, so kann hierauf, sowie auf eine von Ihm verfafste Zusammenstellung der wichtigeren Verbindungen der Metalle der Tantalgruppe nur verwiesen werden. Zu erwähnen ist noch, dafs Er die Zweifel Marignac's (1) an der Existenz des *Ilmeniums* nicht anerkennt, sondern vielmehr auch jetzt noch annimmt, dafs Marignac bei der fractionirten Krystallisation der gemengten Kaliumfluoride fast reines Kaliumilmeniumfluorid und aus diesem durch Reduction Ilmenium erhalten habe, und dafs sich deshalb die Angaben von Marignac über das Niobium nicht auf dieses, sondern auf Ilmenium beziehen.

B. W. Gerland (2) hat Seine (3) Mittheilungen über die *Sulfate des Vanadintetroxyds* vervollständigt. Die unlösliche Modification der Verbindung $V_2O_4, 2 SO_3$ *Vanadylosulfat* scheidet sich aus der Lösung des Vanadintetroxyds in viel überschüssiger Schwefelsäure als schmutzig-grünblaues sandiges Pulver ab, wenn dieselbe längere Zeit nach dem Eindampfen auf den Siede-

(1) JB. f. 1868, 218. — (2) Ber. 1877, 2109. — (3) JB. f. 1876, 275.

punkt der Schwefelsäure erhitzt wird. Sie ist in kaltem und kochendem Wasser unlöslich, ebenso in Salzsäure und Schwefelsäure; Salpetersäure wirkt oxydirend. Durch längeres Erhitzen auf 400° wird sie ohne Aenderung der Zusammensetzung rein grünblau und jetzt von Wasser nach 36 stündigem Behandeln bei 130° vollständig zu einer prachtvoll tiefblauen klaren Flüssigkeit gelöst, die selbst in grofser Verdünnung bei höherer Temperatur unveränderlich ist. Die Lösung trocknet über Schwefelsäure zu einer harten harzartigen durchsichtigen Masse ein, die mit verdünntem Alkohol befeuchtet sich im Laufe einiger Wochen in ein Conglomerat strahliger schön blauer Krystalle von der Zusammensetzung V_2O_4, $2 SO_3 + 7 H_2O$ verwandelt, welche schon von Crow (1) durch Behandeln des sauren Salzes mit Alkohol erhalten worden sind. An feuchter Luft nehmen die Krystalle unter bedeutendem Aufschwellen noch 6 Mol. Wasser auf und zerfliefsen sogar in einer sehr wasserreichen Atmosphäre, an trockener Luft verwittern sie unter Weifswerden. — Ein Salz von der Formel $V_2O_4, 2 SO_3 + 10 H_2O$ bildete sich in zolllangen verwachsenen tiefblauen Krystallen aus der Lösung des oben erwähnten nach monatelangem Stehen, sowie beim Befeuchten des amorphen Sulfats mit Wasser. Von den 10 Mol. Krystallwasser entweichen 5 sehr rasch bei 100°, 2 langsamer und die letzten 3 können selbst bei 130° nicht ausgetrieben werden. — *Saure Vanadylosulfate.* Schon Crow (1) hat im vorigen Jahre ein saures Trisulfat von der Zusammensetzung V_2O_4, $2 SO_3$, $H_2SO_4 + 5 H_2O$ beschrieben. Gerland hat noch zwei neue dargestellt. Eine Lösung von Vanadtetroxyd in viel überschüssiger Schwefelsäure längere Zeit auf 120° erhitzt, setzt eine reichliche Menge zu Krusten vereinigter kleiner blauer durchsichtiger Krystalle ab, welche sehr zerfliefslich sind und bei Berührung mit Wasser, Alkohol oder Aether unter lebhafter Bewegung theils in Lösung, theils in kleine silberglänzende Schüppchen übergehen. Die Zusammensetzung der Krystall-

(1) JB. f. 1876, 278.

krusten scheint der Formel V_2O_4, 2 SO_3, H_2SO_4 + 3 H_2O, die der durch Behandeln mit kaltem Wasser daraus abgeschiedenen Schüppchen, unter starker Vergröſserung als quadratische Tafeln oder verwachsene Würfel erscheinend, der Formel V_2O_4, 2 SO_3, H_2SO_4 + 2 H_2O zu entsprechen. Dieselbe Verbindung bildet sich reichlicher, wenn eine viel Schwefelsäure enthaltende Lösung des Vanadtetroxyds auf 140 bis 160° erhitzt wird und es ist mit Sicherheit anzunehmen, daſs sie schon fertig gebildet in den besprochenen Krystallkrusten eingeschlossen ist. Dieses saure Vanadylosulfat besitzt, wie viele andere Vanadverbindungen die Eigenschaft in hohem Grade, andere lösliche Salze mit niederzureiſsen. Wird z. B. das stets kaliumhaltige Vanadpentoxyd zur Darstellung des sauren Sulfats verwandt, so findet sich alles Kalium in Verbindung mit den Schüppchen eingeschlossen und läſst sich durch Waschen mit Wasser oder verdünntem Alkohol nicht entziehen. Bei der Dialyse verlieren sie Schwefelsäure. Versuche, Doppelsalze des Vanadylosulfats darzustellen, hatten nicht den erwarteten Erfolg, die Analysen weisen nur nach, daſs Kalium in die Verbindung eintreten kann, ohne das Verhältniſs von V_2O_4 und SO_3 zu stören, führen jedoch auf keine einheitliche Substanz. Beim Verdunsten der gemischten Lösungen der sauren Vanadylosulfate mit Kaliumsulfat, oder beim Fällen der gemischten Lösungen von Vanadylodisulfat und Kaliumsulfat durch Alkohol wird ebenfalls keine einheitliche Substanz erhalten. Die Analysen zeigen aber, daſs ein neutrales Salz erst dann zu resultiren scheint, wenn auf V_2O_4, 2 SO_3 2 Mol. K_2SO_4 vorhanden sind. Natrium- oder Magnesiumvanadylosulfate darzustellen, ist Ihm gleichfalls nicht möglich gewesen.

Derselbe (1) hat gefunden, daſs beim Fällen von *Ammoniumvanadinat* aus alkalischen Vanadinaten durch Chlorammonium nur bei dem Natriumvanadinat ein von fixem Alkali freies Ammoniumvanadinat erhalten wird, daſs dagegen bei Gegenwart von Kaliumsalz stets ein kalihaltiger Niederschlag entsteht.

(1) Chem. News **36**, 29.

Diese bemerkenswerthe Hartnäckigkeit, mit welcher das Kalium von Vanadinverbindungen zurückgehalten wird, ist nicht blofs auf das aus alkalischen Lösungen abgeschiedene Ammoniumvanadinat beschränkt, sondern sie zeigt sich auch bei anderen Verbindungen, z. B. bei den Schwefelsäureverbindungen des Vanadins (siehe oben).

C. Rammelsberg (1) hat aus Veranlassung einer Untersuchung über *phosphormolybdänsaure Salze* das Atomgewicht des *Molybdäns* durch Reduction der Molybdänsäure im Wasserstoff zu Metall aufs Neue bestimmt und findet in Uebereinstimmung mit neueren Angaben (2) die Zahl 96,18 für dasselbe. *Gelbes phosphormolybdänsaures Ammoniak* wurde durch Fällen einer salpeters. Lösung von krystallisirtem molybdäns. Ammoniak mit freier Phosphorsäure dargestellt. Es verliert über Schwefelsäure seinen ganzen Wassergehalt und ist dann bei 100° beständig, entwickelt aber bei 120° etwas Ammoniak. *Gelbes phosphormolybdäns. Kali* wurde wie das Ammoniumsalz aus molybdäns. Kali und freier Phosphorsäure dargestellt und gleicht im Aussehen diesem ganz, verliert aber sein Wasser erst bei 120 bis 140° und erleidet dann selbst bei starkem Erhitzen keinen Verlust, so dafs es für die Phosphorsäurebestimmung dem Ammonsalz vorzuziehen ist. Aus den Analysen der beiden Salze berechnet sich übereinstimmend das Molekularverhältnifs $3 R_2O + P_2O_5 + 22 MoO_3 + 12 H_2O$, wonach die bis jetzt am meisten Vertrauen besitzende Angabe von Debray (3) $3 R_2O, P_2O_5, 20 MoO_3$ zu corrigiren wäre. Die Angabe von Zenker (4), dafs aus der Lösung des Ammoniumsalzes in Ammoniak eine Verbindung $3 (NH_4)_2O, P_2O_5, 5 MoO_3 + 7 H_2O$ herauskrystallisire, kann Er durchaus bestätigen. Er hat ferner über das Verhalten des gelben phosphormolybdäns. Kalis gegen Kalilösung Versuche angestellt. Mit einer geringen Menge Kali verwandelt es sich in ein weifses unlösliches Salz von der Zusam-

(1) Berl. Acad. Ber. 1877, 573; Ber. 1877, 1776. — (2) Debray, JB. f. 1868, 221; L. Meyer, JB. f. 1873, 287. — (3) JB. f. 1858, 158 und f. 1868, 223. — (4) JB. f. 1853, 355.

mensetzung $5 K_2O$, P_2O_5, $15 MoO_3$, in einer gröfseren Menge Kali löst es sich vollständig auf und giebt dann beim Verdunsten Krystalle von normalem molybdäns. Kali K_2MoO_4. Auf diesem Wege eine dem Ammoniumsalz analoge Verbindung zu erhalten, wie Debray angiebt, wollte Ihm nicht gelingen. Wohl aber erhielt Er dieses Salz $3 K_2O, P_2O_5, 5 MoO_3 + 7 H_2O$ in farblosen luftbeständigen zweigliedrigen Krystallen (Combinationen eines Rhombenoktaëders und seines Dodekaïds mit dem Axenverhältnifs a : b : c = 0,72 : 1 : 0,715) als Er 1 Mol. K_2CO_3 mit 2 Mol. $2 MoO_3$ schmolz und die Lösung mit Phosphorsäure versetzte. Löst man dreifach-molybdäns. Kali in möglichst wenig Kalilauge auf und fügt ein wenig Phosphorsäure hinzu, so erhält man aus der concentrirten Lösung lange weifse glänzende rechtwinkliche Prismen, die durch ein Rhombenoktaëder zugespitzt sind und ein Axenverhältnifs a : b : c 0,983 : 1 : 0,821 besitzen. Ihre Zusammensetzung ist $5 K_2O$, $2 P_2O_5 + 10 MoO_3 + 20 H_2O$.

N. Teclu (1) hat die Einwirkung des *Phosphorpentachlorids auf Wolframsäureanhydrid* näher untersucht und entgegen den Angaben von Persoz und Bloch (2), welche eine Verbindung von WO_3, PCl_5 und von H. Schiff (3), welcher Verbindungen von Phosphoroxychlorid mit dem Chlorid der Wolframsäure erhalten haben wollte, gefunden, dafs sich nur Wolfromhexachlorid WCl_6 und Phosphoroxychlorid gebildet hatte. Das erstere scheidet sich in metallglänzenden stahlblauen dem tesseralen System angehörenden Krystallen ab, welche bei 189° unter 735 mm Barometerstand schmelzen, in Phosphoroxychlorid leicht löslich sind und in Wasser von gewöhnlicher Temperatur selbst nach 36 Stunden noch die Frische ihres Metallglanzes bewahren. Im übrigen zeigen dieselben die von Roscoe (4) angegebenen Eigenschaften.

W. Gibbs (5) hat die von Marignac (6) bei der Silico-

(1) Ann. Chem. 187, 255. — (2) JB. f. 1849, 244. — (3) JB. f. 1857, 106. — (4) JB. f. 1872, 263. — (5) Ber. 1877, 1384; Sill. Am. J. [3] 14, 61. — (6) JB. f. 1864, 220.

wolframsäure erhaltenen Resultate zu verallgemeinern gesucht und ist zu interessanten Ergebnissen gelangt. Kocht man ein saures wolframs. Salz mit Platinoxydhydrat, so erhält man unter Lösung des letzteren Salze der *Platinowolframsäure*, welche fast in jeder Beziehung denen der „acide silico-deci-tungstique" von Marignac entsprechen. Geht man von dem sauren wolframs. Natron aus, so erhält man eine grüne Lösung, die bei der Concentration roth wird und endlich grofse schöne olivengrüne Krystalle von *platinowolframs. Natron* $10WO_3, PtO_2, 4Na_2O + 25H_2O$ absetzt. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und giebt mit den Salzen der schweren Metalloxyde sowie der höheren Alkaloïde flockige oder undeutlich krystallinische Niederschläge. Gleichzeitig entsteht auch ein damit isomeres oder metameres Natronsalz, das sich in grofsen honiggelben, diamantglänzenden Krystallen ausscheidet und den Ausgangspunkt einer zweiten oder gelben Reihe bildet. Er hat auch das *Kalium-* und *Ammoniumsalz* dieser gelben Reihe analysirt und folgende Zusammensetzung gefunden : $10WO_3, PtO_2, 4K_2O + 9H_2O$ und $10WO_3, PtO_2, 4(NH_4)_2O + 12H_2O$. Das saure molybdäns. Natron mit Platinoxydhydrat gekocht giebt gleichfalls eine grüne Lösung, aus welcher sich bernsteingelbe tafelartige Krystalle des *platinomolybdäns. Natrons* $10MoO_3, PtO_2, 4Na_2O + 29H_2O$ abscheiden. Es ist auch in Wasser leicht löslich und giebt mit den Salzen der Schwermetalle und Alkaloïde Niederschläge. Das *Silbersalz* ist blafsgrünlich und krystallinisch. Er hat auch ein zweites Natronsalz der Platinmolybdänsäure erhalten, das wahrscheinlich isomer ist. Die freien Säuren lassen sich aus den entsprechenden Silbersalzen durch Zersetzung mit Salzsäure als krystallinische grünliche oder gelbgrüne Verbindungen erhalten.

Er hat ferner die von Scheibler (1) entdeckte *Phosphorwolframsäure* in den Kreis Seiner Untersuchung gezogen. Zur Darstellung mischt man neutrales wolframs. Natron WO_4Na_2

(1) JB. f. 1869, 659.

$+ 2 H_2O$ mit phosphors. Natron $PO_4Na_2H + 12 H_2O$ und fügt dann Salpetersäure bis zur sauren Reaction hinzu. Setzt man jetzt eine grofse Menge Salpetersäure zu, so scheidet sich eine kleine Quantität eines unlöslichen Natronsalzes ab und beim Eindampfen der Lösung erhält man zuerst Krystalle von Natriumnitrat, dann prächtige Krystalle eines sehr sauren *Natronsalzes*,

$$20 WO_3, P_2O_5Na_2O, 7 H_2O + 16 H_2O.$$

Ist die Menge der Salpetersäure sehr grofs, so kann man auch die freie Phosphorwolframsäure $20 WO_3, P_2O_5, 8 H_2O + x H_2O$ (1) in grofsen wasserhellen farblosen und glänzenden Octaëdern krystallisirt erhalten. Von anderen untersuchten und analysirten Verbindungen sind noch folgende zu erwähnen : *Baryumsalze* $20 WO_3$, P_2O_5, $2 BaO$, $6 H_2O + 24 H_2O$ und $20 WO_3$, P_2O_5, $6 BaO$, $2 H_2O + 44 H_2O$; *Kaliumsalze* $20 WO_3$, P_2O_5, $7 K_2O$, $H_2O + 27 H_2O$ und $20 WO_3$, P_2O_5, $8 K_2O + 18 H_2O$, farblose gut krystallisirende Prismen. Das letztere weniger lösliche Salz ist vollkommen neutral und zeigt daher wahrscheinlich die Grenze der Basicität an, die anderen sind mehr oder weniger sauer. In ähnlicher Weise läfst sich auch eine *Arsenwolframsäure* $20 WO_3$, As_2O_5, $8 H_2O$ (1) erhalten. Nimmt man fluorwolframsaures Natron $WFl_4O_2Na_2$ und posphors. oder arsens. Natron, so erhält man zwei neue fluorhaltende Säuren, nimmt man fluorarsensaures Kali $AsFl_4OK$ und wolframs. oder fluorwolframs. Salz, so erhält man wieder neue Säuren. Auch die Vanadinsäure, Antimonsäure, möglicherweise auch die Niob- und Tantalsäure gehen ähnliche Verbindungen ein. Er glaubt durch das genaue Studium derselben Licht über die Gröfse des Molekulargewichts vieler anorganischer Verbindungen zu erhalten. So hält Er es für möglich, dafs die wahre Formel des $^3/_7$ wolframs. oder molybdäns. Natrons $3 Na_2O$, $7 WO_3$ und $3 Na_2O$, $7 MoO_3$ eigentlich geschrieben werden mufs : $20 WO_3$, WO_3, $9 Na_2O$, und $20 MoO_3$, MoO_3, $9 Na_2O$.

(1) Gibbs giebt irrthümlich die Formeln der freien Phosphor- und Arsenwolframsäure $20 WO_3, P_2O_5, 16 (OH)$ und $20 WO_3 As_2O_5, 16 (OH)$ an.

T. Fairley (1) macht über einige neue Oxyde und Verbindungen des *Urans* Mittheilung. *Urantetroxyd.* Wenn Wasserstoffhyperoxyd zu einer Lösung von Urannitrat oder -acetat hinzugefügt wird, so ensteht ein gelblichweifser Niederschlag, der bei überschüssigem Uransalz sehr beständig ist und sich sogar bei 100° ohne Sauerstoffverlust trocknen läfst. Die Gegenwart der Salze der Alkalien, des Baryums und Calciums sowie ein mäfsiger Ueberschufs starker Mineralsäuren, besonders Schwefelsäure, verhindert diese Fällung. Der getrocknete Niederschlag ist ein gelblichweifses Pulver, in starker Salzsäure unter Chlorentwicklung löslich. Beim Erhitzen auf eine noch unterhalb der Rothgluth liegende Temperatur verglimmt es, unter Entwicklung von Sauerstoff und Hinterlassung von grünem Uranoxyd. Mit Alkalien behandelt wird ein Theil als Uranoxyd gefällt, ein anderer Theil bleibt in Verbindung mit dem Alkali als Salz einer neuen der Ueberchromsäure entsprechenden *Ueberuransäure.* Die Zusammensetzung der lufttrockenen Verbindung ist UrO_4, $6 H_2O$, der bei 100° getrockneten UrO_4, $2 H_2O$. Die Zersetzung durch die Alkalien macht es jedoch wahrscheinlich, dafs es ein dreifach so grofses Molekulargewicht besitzt und dafs es als Uransalz der Ueberuransäure UO_6, $2 UO_3 + 6 H_2O$ betrachtet werden mufs. Das wasserfreie Urantetroxyd scheint sich zu bilden, wenn der Zusatz des Wasserstoffhyperoxyds zu einer Urannitratlösung bei einem grofsen Ueberschufs erfolgt. Es entsteht hier zunächst kein Niederschlag, erst nach einigen Wochen beginnt sich ein weifser schwerer krystallinischer Niederschlag abzusetzen, dessen Zusammensetzung von Ihm vorläufig als UO_4 festgestellt ist. Höhere Oxyde in reinem Zustand zu erhalten ist Ihm nicht gelungen, doch scheint Ihm die Existenz der freien *Ueberuransäure* $UO_6 + x H_2O$ in Niederschlägen, welche Er durch langsame Zersetzung ihrer Verbindungen erhalten hatte, wahrscheinlich zu sein. *Ammoniumperuranat* UO_6, UO_3, $(NH_4)_2O + 8 H_2O$ oder $2 UO_4$, $(NH_4)_2O_2 + 8 H_2O$ fällt auf

(1) Chem. Soc. J. 1877, **1**, 127.

Zusatz von Alkohol aus Urannitratlösung, welche mit Wasserstoffhyperoxyd und überschüssigem Ammoniak versetzt worden sind, als orangegelber in Wasser leicht löslicher Niederschlag aus, der an der Luft weniger veränderlich ist als die entsprechende Natrium- oder Kaliumverbindung. Durch Alkalihydrate wird Uranoxydhydrat gefällt und Peruranate gehen in Lösung. Seine Lösung giebt mit denen der meisten Metallsalze Niederschläge. Beim Erhitzen verglimmt es wie Zunder und hinterläfst einen aus niederen Uranoxyden bestehenden Rückstand. *Natriumperuranat* UO_6, $2 Na_2O + 8 H_2O$ oder UO_4, $Na_4O_4 + 8 H_2O$ wird leicht beim Lösen des gewöhnlichen Uranoxydhydrats oder des oben erwähnten Tetroxydhydrats in Natronlauge unter Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd erhalten. Sind die Lösungen genügend concentrirt, so scheidet es sich nach wenigen Stunden in gelben oft sternförmig gruppirten Nadeln aus, aus verdünnteren Lösungen kann die Abscheidung durch Zusatz von etwas Alkohol befördert werden. Die im frischen Zustande goldglänzenden Krystalle verwittern an der Luft unter Aufnahme von Kohlensäure und Abgabe von Sauerstoff. Es giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. Für sich erhitzt verliert es $^3/_4$ seines Wassers und 3 O, im Kohlensäurestrom erhitzt geht alles Wasser fort. *Rothes Natriumperuranat* UO_6, UO_3, $Na_2O + 6 H_2O$ oder $2 UO_4, Na_2O_2 + 6 H_2O$ wird bei Anwendung eines Minimums von Natronhydrat auf Zusatz von Alkohol vor dem ersteren als tief rothes, langsam krystallinisch werdendes Oel ausgeschieden. *Kaliumperuranat* UO_6, $2 K_2O + 10 H_2O$ oder UO_4, $K_4O_4 + 10 H_2O$, wie das entsprechende Natriumsalz erhalten, bildet einen gelb- oder orangerothen Niederschlag. Es ist noch unbeständiger als das Natriumsalz und absorbirt der Luft ausgesetzt rasch Kohlensäure. In einer vorläufigen Notiz erwähnt Er noch, dafs Wolfram- und Molybdänsäure durch Behandlung mit Wasserstoffhyperoxyd in höhere Oxyde übergeführt werden können, welche mit alkalischen Hyperoxyden krystallisirbare Verbindungen geben.

J. W. Mallet (1) hat das spec. Gewicht des *festen Quecksilbers* bestimmt und dasselbe bei seinem Schmelzpunkt 38,85° als Mittel dreier gut unter einander übereinstimmender Versuche gleich 14,1932 bezogen auf Wasser von 4° als Einheit gefunden.

A. Des Cloizeaux (2) hat die Krystalle des *Quecksilberjodürs* Hg_2J_2 näher bestimmt. Die von Yvon dargestellte Verbindung ist vollkommen isomorph mit Quecksilberchlorür. Die tetragonalen, im frischen Zustande hellgelb gefärbten, an der Luft braun werdenden Krystalle zeigen (100) $\infty P \infty$ (001) 0 P und (111) P und sind gewöhnlich tafelförmig durch Vorherrschen zweier parallelen Prismenflächen; diejenigen von (111) erscheinen gleichfalls sehr ungleich entwickelt : a : b = 1 : 1,6726, die beobachteten Winkel sind (111) (001) = 67°5′, (111) ($\bar{1}$11) = 81°16′, (111) (100) = 49°22′; die Krystalle sind ziemlich leicht spaltbar nach (001) 0 P und zeigen starke positive Doppelbrechung.

J. E. Ahlén (3) hat eine Reihe von *Doppelverbindungen des Quecksilbercyanids mit den Chlorüren* der selteneren Erdmetallen dargestellt. Dieselben sind nach der allgemeinen Formel R_2Cl_6, 6 $Hg(CN)_2$ + 16 H_2O zusammengesetzt, sehr leicht löslich und krystallisiren nur aus Lösungen, welche einen Ueberschuſs des Chlorids enthält; sie verlieren ihr Krystallwasser über Schwefelsäure oder bei 100° :

Ceriumdoppelsalz	Ce_2Cl_6, 6 $Hg(CN)_2$, 16 H_2O	asbestähnliche Nadeln.
Lanthandoppelsalz	La_2Cl_6, 6 $Hg(CN)_2$, 16 H_2O	farblose seideglänzende Nadeln.
Didymdoppelsalz	Di_2Cl_6, 6 $Hg(CN)_2$, 16 H_2O	röthliche biegsame Nadeln.
Yttriumdoppelsalz	Y_2Cl_6, 6 $Hg(CN)_2$, 16 H_2O	farblose strahlig angeordnete Prismen, verlieren über Schwefelsäure nur 3 H_2O.
Erbiumdoppelsalz	Er_2Cl_6, 6 $Hg(CN)_2$, 16 H_2O	röthliche Prismen, gleicht dem Yttriumsalz.

A. Liversidge (4) hat beim Rösten eines goldhaltigen Mispickels beobachtet, daſs nach Vertreibung des Arsens und

(1) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 71. — (2) Compt. rend. **84**, 1418; Zeitschr. Kryst. **1**, 108. — (3) Bull. soc. chim. [2] **27**, 365 aus Ofversigt af Sv. Vetensk. Akad. Foerhandlingar 1876, Nr. 8. — (4) Chem. News **35**, 68.

Schwefels das zurückgebliebene Stück mit kleinen unregelmäſsigen rundlichen pilzähnlichen Auswüchsen von Gold bedeckt war, die bei der Prüfung unter dem Mikroskop aus capillaren häufig spiralförmig gewundenen Drähtchen zusammengesetzt erschienen. Er hat diese bemerkenswerthe künstliche Form, welche mit manchem natürlichen Vorkommen des Goldes groſse Aehnlichkeit hat, mit *Moosgold* bezeichnet und durch Versuche constatirt, daſs auch beim Schmelzen von Mispickels mit Gold und nachherigem Rösten eine solche blumenkohlähnliche Masse von Gold erhalten werden kann. In ähnlicher Weise werden bei der Reduction von Chlorsilber durch Wasserstoff, auch wenn die Temperatur weit unterhalb dem Schmelzpunkt des Silbers sich befindet, und in noch hervorragender Weise beim Rösten von Schwefelsilber solche fadenförmige spiralig gewundenen Auswachsungen von *Moossilber* beobachtet. Auch das natürliche Schwefelkupfer in einem Strom von Wasserstoff erhitzt, giebt das schon von Percy in Seiner Metallurgie erwähnte *Mooskupfer*. Die Bildung dieser eigenthümlichen Metallformen glaubt Er durch einen besonderen Krystallisationsvorgang „crystallisation by thermoreduction“ erklären zu müssen, da keine der sonst üblichen Krystallisationsmethoden ins Spiel kommen.

Auch W. M. Hutchings (1) hat Seine Beobachtungen über die Bildung von *Mooskupfer* und *Moossilber* mitgetheilt. Nach Ihm bilden sich diese fadenförmigen Auswüchse beim Kupfer, besonders an den frischen Bruchflächen des geschmolzenen und noch nicht vollständig erkalteten Metalls. Aber auch nach vollständigem Erkalten läſst sich durch Erhitzen eines Kupferstücks auf 250 bis 300° die Bildung solcher moosförmigen Erhöhungen wahrnehmen. Er hat ferner auch durch Erhitzen von Schwefelsilber im Wasserstoff- und Wasserdampfstrom die Bildung von Moossilber beobachtet. Bezüglich der von Liversidge erwähnten Bildung von Mooskupfer aus natürlichem Schwefelkupfer durch Wasserstoff, glaubt Er annehmen zu

(1) Chem. News **35**, 117 und 186.

dürfen, dafs der Wasserstoff nicht ganz trocken gewesen sei, indem vollkommen trockener Wasserstoff keine Reduction des Schwefelkupfers hervorbringe, wohl aber durch Wasserdampf eine Zersetzung desselben eintreten könne.

T. A. Readwin (1) führt manche von Ihm bei gewöhnlicher Temperatur an Metallen und Mineralien beobachtete Formänderungen auf einen ähnlichen Vorgang der „*Moos*bildung« zurück, was von J. H. Collins (2) bestätigt wird.

Auch J. Margottet (3) hat durch Reduction der Schwefel-, Selen- und Tellurverbindung des Silbers durch Wasserstoff dieses *fadenförmige Silber* (argent. filiforme) erhalten. Die Reduction vollzieht sich beim Schwefelsilber schon bei 440°, also weit unterhalb der Schmelztemperatur desselben. Das metallische Silber zeigt sich am Anfang der Operation in Büscheln, die auf die Oberfläche der Krystalle des Sulfids aufgepflanzt sind und die durch Verlängerung und Vergröfserung zu Fäden werden. Nach einiger Zeit bieten sie den Anblick von spiralförmig gewundenen Bändern, welche mit haarfeinen Silberfäden vermengt sind. Das so erhaltene Silber hat ganz das Aussehen eines durch den Drahtzug gezogenen Metalls und zeigt keine Spur von Krystallisation; es gleicht vollständig dem zugleich mit Schwefelsilber natürlich vorkommenden fadenförmigen Silber. Das Selen-, und Tellursilber verhalten sich gegen Wasserstoff wie das Schwefelsilber, nur geht die Reduction erst bei Temperaturen vor sich, welche Glas nicht mehr ertragen kann. Das krystallisirte *Schwefelsilber* erhält man leicht, wenn man Schwefeldampf langsam mittelst eines Stickstoffstroms über rothglühendes Silber leitet. Man erhält so, ohne dafs eine vorausgehende Schmelzung wahrzunehmen gewesen wäre, kleine Krystalle, welche farrenkrautartig gruppirt sind. Durch verlängerte Einwirkung der Wärme vermindert sich die Zahl der Krystalle und es bleiben schliefslich nur wenige zurück, welche jedoch grofse Dimensionen

(1) Chem. News **35**, 144, 186, 195. — (2) Chem. News **35**, 154. — (3) Compt. rend. **85**, 1142.

wasser bringt diese Wirkung nicht hervor; 3) das so veränderte Silber erhält wieder seine Amalgamirbarkeit, wenn es eine kurze Zeit mit Brunnen- oder Regenwasser, mit Essigsäure oder Eisenvitriollösung in Berührung gelassen, oder ungefähr auf 250° erhitzt wird; 4) dieselbe erzeugt in Salzlösungen, die frei von Chloriden, Bromiden und Jodiden sind, elektrische Ströme; 5) trockenes Silber geht nicht in den unamalgamirbaren Zustand über; 6) schwammiges Silber mit einer wässerigen Lösung von Chlornatrium in Berührung, erzeugt eine alkalische Reaction; ähnliche Gründe führt Er auch für die oberflächliche Oxydation des Platins durch Sauerstoff und Wasser, und in einer zweiten Mittheilung (1) auch für das Gold und Quecksilber an.

J. Thomsen (2) hat den Wassergehalt des krystallisirten *chlorwasserstoffs. Goldchlorids*, das von Weber (3) $AuCl_3$, HCl + 3 H_2O zusammengesetzt gefunden wurde, aufs Neue bestimmt und 4 Mol. Krystallwasser erhalten.

F. W. Clarke (4) hat durch Einwirkung von Silberfluorid auf Gold- und Platinchlorid die *Fluoride des Goldes und Platins* darzustellen versucht. Statt derselben erhielt Er im ersteren Falle einen braunen, aus einem Gemenge von Goldoxyd und Chlorsilber, im zweiten Falle einen hellgelben, aus Platinoxyd und Chlorsilber bestehenden Niederschlag. Es scheint somit, dafs das zuerst gebildete Fluorid durch Wasser in Oxyd und freie Fluorwasserstoffsäure zerlegt wird.

E. Duvillier (5) benutzt zur Abscheidung des *Platins aus Platinrückständen* die bekannte Eigenschaft der Platinsalze, durch die alkalischen Formiate in der Siedhitze unter Abscheidung des Metalls reducirt zu werden.

S. M. Jörgensen (6) hat durch Erhitzen von entwässertem Natriumplatinchlorid und kohlens. Natron, bis die Masse eben zu schmelzen anfängt, Auskochen der Schmelze mit Wasser und verdünnter Salpetersäure *Platinoxyduloxyd* Pt_3O_4 dargestellt.

(1) Chem. News **35**, 246. — (2) Ber. 1877, 1688. — (3) JB. f. 1867, 314. — (4) Sill. Am. J. [3] **13**, 291. — (5) Compt. rend. **84**, 444; Ann. chim. phys. [5] **10**, 572. — (6) J. pr. Chem. [2] **16**, 344.

Bei 110° getrocknet ist es in Stücken blauschwarz, als Pulver reinschwarz, von Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser wird es auch bei sehr langem Kochen nicht angegriffen. Beim Glühen verliert es langsam seinen Sauerstoff, Wasserstoff reducirt es schon in der Kälte unter lebhafter Feuererscheinung und Bildung von Wasser, Leuchtgas verhält sich ebenso, Ameisensäure reducirt es bei schwacher Erwärmung unter Entwicklung von Kohlensäure zu Platinmohr.

E. v. Meyer (1) hat die Zusammensetzung und das chemische Verhalten des *oxydirten Schwefelplatins* näher untersucht. Er findet, dafs dasselbe entgegen der bisherigen Annahme kein Gemenge von Platin und Schwefelplatin, sondern entweder das normale Hydrat $PtS(OH)_2$ oder ein wasserärmeres Hydrat $Pt_2S_2O(OH)_2$ des für sich nicht existirenden Platinoxysulfids ist. Ihre Entstehung erklärt sich durch die Annahme, dafs in dem Schwefelplatin PtS_2 bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff leicht das eine Atom Schwefel durch Sauerstoff ersetzt und gleichzeitig Wasser chemisch gebunden wird, während das Schwefelatom zu Schwefelsäure (resp. schweflige Säure) oxydirt wird. Andere Oxydationsmittel aufser dem freien Sauerstoff anzuwenden ist defshalb schwierig, weil von ihnen das Platinsulfoxydhydrat leicht weiter angegriffen wird. Die Wirkung des oxydirten Schwefelplatins ist wesentlich eine oxydirende. Wasserstoff und Kohlenoxyd werden schon in der Kälte vollkommen glatt in Wasser und Kohlensäure übergeführt. Darauf beruht eine genaue Bestimmung des Sauerstoffs im oxydirten Platinsulfid. Wird das durch Kohlenoxyd seines Sauerstoffs beraubte Product PtS (?) mit Luft in Berührung gebracht, so wird unter Erwärmen wieder Sauerstoff, aber nur etwa die Hälfte der in der ursprünglichen Verbindung enthaltenen Menge aufgenommen. Die Gröfse der Affinität des chemisch gebundenen Sauerstoffs gegen Wasserstoff und Kohlenoxyd kommt der von Ihm (2) im Platinoxydul beobachteten sehr nahe. Leitet man Schwefelwasserstoff über

(1) J. pr. Chem. [2] **15**, 1. — (2) JB. f. 1876, 12.

oxydirtes Platinsulfid, so wird unter starker Wärmeentwicklung reichlich Wasser gebildet und Schwefel abgeschieden; durch schweflige Säure entstehen unter Wärmeentwicklung grofse Mengen Schwefelsäure; beim Ueberleiten von Salzsäure ist deutliche Erwärmung und etwas Wasserbildung wahrzunehmen. Chlor wirkt oxydirend unter Bildung von Schwefelsäure, Stickoxyd ist auffallender Weise ohne Einwirkung, dasselbe ist beim Stickoxydul der Fall. Ammoniak wird unter reichlicher Wärmeentwicklung vollständig absorbirt. Es bildet sich wahrscheinlich salpetrige Säure oder Salpetersäure, welche sich mit dem übrigen Ammoniak verbinden. Im Allgemeinen wirken freie Gase weit lebhafter auf das oxydirte Schwefelplatin als Flüssigkeiten oder in diesen gelöste Gase. Wässerige schweflige Säure, nascirender Wasserstoff, gelöste Oxalsäure wirken nur langsam ein. Eisenoxydulsalze werden allmählich in Oxydsalze übergeführt. Alkohol wird unter Erwärmen zu Aldehyd und Essigsäure, Methylalkohol zu Methylaldehyd, Toluol zu Bittermandelöl oxydirt.

J. Thomson (1) hat vereinfachte oder verbesserte Darstellungsmethoden einiger Platinverbindungen angegeben. *Kaliumplatinchlorür* $PtCl_4K_2$ wird direct aus dem Kaliumplatinchlorid durch Reduction mit Kupferchlorür erhalten. Das feuchte Kaliumplatinchlorid wird mit Wasser zu einem Brei angerührt, erwärmt und ihm vorsichtig feuchtes Kupferchlorür hinzugesetzt, so dafs ein kleiner Theil des Kaliumplatinchlorids unzersetzt bleibt. Es entsteht eine fast schwarze Lösung, aus der sich nach dem Filtriren Erkalten das Kaliumplatinchlorür in schönen rothen Krystallen absetzt, die durch Waschen mit Weingeist gereinigt werden. *Chlorwasserstoffplatinchlorür* $PtCl_4H_2$ läfst sich leicht erhalten, wenn eine concentrirte Lösung von Kaliumplatinchlorür mit Platinchlorid versetzt wird. Es scheidet sich Kaliumplatinchlorid aus und die rothe Lösung enthält Chlorwasserstoffplatinchlorür, die ohne Weiteres zur Darstellung der anderen Doppelchloride des Platinchlorürs anwendbar ist. So erhält man beim Eindampfen

(1) J. pr. Chem. [2] 15, 294.

mit einer Lösung von Chlorammonium leicht das in großen rothen Nadeln krystallisirende *Ammoniumplatinchlorür* $PtCl_4(NH_4)_2$. Die Angabe, daſs Kaliumplatinchlorür weder in der Kälte noch in der Wärme von Kali- oder Natronhydrat zersetzt werde, ist unrichtig. Wird eine sehr verdünnte Lösung von Kaliumplatinchlorür mit der nöthigen Menge verdünnter Natronlauge versetzt, so tritt in der Kälte keine Reaction ein, beim Kochen schlägt sich aber alles Platin als schwarzes *Platinoxydulhydrat* PtO_2H_2 nieder. Dasselbe löst sich leicht in verdünnter Chlor- und Bromwasserstoffsäure beim gelinden Erwärmen auf; durch verdünnte Ameisensäure wird es unter Kohlensäureentwicklung zu Platin reducirt. *Kaliumplatinbromür* $PtBr_4K_2$ bildet sich, wenn Kaliumplatinchlorür und Bromnatrium mit einer so geringen Menge Wasser kochend zersetzt wird, daſs der gröſste Theil des Chlornatriums sich abscheidet. Beim Erkalten der heiſsen abgesaugten Lösung krystallisirt dann das Bromür in groſsen fast schwarzen rhombischen Octaëdern, oder bei schnellerem Abkühlen in braunrothen sehr leicht löslichen Nadeln. — *Natriumplatinbromid* $PtBr_6Na_2$ bildet sich am einfachsten, wenn eine concentrirte Lösung von Platinchlorid mit Bromwasserstoff erhitzt und durch Abdampfen die gebildete Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt wird. Man setzt dann Bromnatrium zu, dampft zur Trockene ein und reinigt die Salzmasse durch Umkrystallisiren.

S. M. Jörgensen (1) hat die verschiedenen Ansichten, welche über die Zusammensetzung des schon von Fourcroy als bekannt erwähnten, von Berzelius und Vauquelin näher untersuchten gelben Niederschlags, den *Silbernitrat* in einer *Platinchloridlösung* hervorbringt, durch weitere Versuche aufzuklären versucht und zunächst die Zusammensetzung des sogenannten *Platinchlorids* ermittelt. Er findet in Uebereinstimmung mit den Angaben von Weber (2) und Topsoë (3), daſs das möglichst wasserfreie Platinchlorid $PtCl_4, 2HCl + 6H_2O$ und

(1) J. pr. Chem. [2] 16, 345. — (2) JB. f. 1867, 319. — (3) JB. f. 1868, 273.

nicht $PtCl_4 + 10H_2O$, wie Bödecker (1), Mathers (2) und Protopopow (3) annahmen. Was den gelben Silberniederschlag (von Vauquelin als eine Verbindung von Chlorsilber und Platinoxychlorid, von Cahours als Chlorsilber und salpeters. Platinoxyd, von Berzelius und Dumas als $PtCl_4$, $2AgCl$, in neuerer Zeit von Commaille (4) als *Silberplatinchlorür* $PtCl_2, AgCl$ betrachtet) anbelangt, so findet Er, daſs derselbe sehr veränderlich ist und daſs man verschiedene Producte erhält, je nachdem man in der Hitze oder Kälte fällt, wodurch die widersprechenden Angaben der oben angeführten Chemiker ihre Erklärung finden. Wird eine Lösung von Chlorwasserstoffplatinchlorid oder Chlornatriumplatinchlorid mit Silbernitrat versetzt, so werden in der Kälte genau 2 Mol. $AgNO_3$, in der Wärme dagegen 4 Mol. $AgNO_3$ verbraucht. Es geht daraus hervor, daſs in der Kälte die Reaction einfach nach der Gleichung :

$$PtCl_4, 2HCl + 2AgNO_3 = PtCl_4, 2AgCl + 2HNO_3,$$

in der Wärme dagegen nach der Gleichung :

$$PtCl_4, 2HCl + 4AgNO_3 + H_2O = 2AgCl + PtCl_2O, 2AgCl + 4HNO_3,$$

oder

$$PtCl_4, 2HCl + 4AgNO_3 + 2H_2O = 2AgCl + PtCl_2(OH)_2, 2AgCl + 4HNO_3$$

vor sich geht. Für die letztere Auffassung sprechen die Versuche, die von Ihm mit dem in der Kälte gefällten Niederschlag angestellt wurden. Wird derselbe durch Decantiren mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann mit dem eingeschlossenen Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv rothgelb und enthält fast alles Platin, während der Rückstand wesentlich aus Chlorsilber mit einigen Procenten einer Platinverbindung verunreinigt besteht. Die rothgelbe Lösung giebt beim Abdampfen das von Norton (5)

(1) JB. f. 1860, 217. — (2) JB. f. 1872, 277. — (3) Ebendaselbst. — (4) JB. f. 1866, 267. — (5) JB. f. 1870, 388.

zuerst dargestellte Platinchlorid $PtCl_4, 5H_2O$, die Zersetzung geht somit nach der Gleichung vor sich :

$$PtCl_4, 2AgCl = PtCl_4 + 2AgCl$$

und der Niederschlag, welchen Norton als Commaille's Silberplatinchlorür betrachtete, ist gröfstentheils Chlorsilber. Das Norton'sche Platinchlorid, das Er, da es ein Mol. Wasser enthält, welches nur durch Zerstörung des ganzen Moleküls ausgetrieben werden kann, als $PtCl_2{}^{Cl_2H}_{OH}$ und als in der Mitte stehend zwischen dem Chlorwasserstoffplatinchlorid $PtCl_2{}^{Cl_2H}_{Cl_2H}$ und einem mittest Ammoniak daraus darstellbaren Platinoxychlorid $PtCl_2{}^{OH}_{OH}$ betrachtet, wird durch 2 Mol. Silbernitrat in der Hitze derart zerlegt, dafs ein gelber, nach dem Trocknen chamois gefärbter Niederschlag von der Zusammensetzung $PtCl_2(OH)_2$, $2AgCl$ resultirt; die Zersetzung des Chlorwasserstoffplatinchorids durch Silbernitrat in der Hitze geht demnach in folgender Weise vor sich :

I. $PtCl_4, 2HCl + 2AgNO_3 = PtCl_4, 2AgCl + 2HNO_3$.

II. $PtCl_4, 2AgCl + H_2O = PtCl_4, H_2O + 2AgCl$.

III. $PtCl_4, H_2O + 2AgNO_3 + H_2O = PtCl_2(OH)_2, 2AgCl + 2HNO_3$.

Da das aus der Norton'schen Säure entstehende Silbersalz nicht analog mit der Säure selbst zusammengesetzt ist, so lag die Möglichkeit nahe, dafs die Zersetzung etwa folgende sei :

$$PtCl_2{}^{Cl_2H}_{HO} + 2AgNO_3 + H_2O = PtCl(OH){}^{Cl_2Ag}_{OH} + AgCl + 2HNO_3$$

und der Niederschlag zwar dieselbe Zusammensetzung habe, aber aus einem Gemenge von einem neuen Silbersalz und Chlorsilber bestehen würde. Nach seinen Versuchen ist diefs jedoch nicht der Fall. Es läfst sich durch Einwirkung einer concentrirten Salmiaklösung in der Kälte neben Chlorsilber ein mit intensiv rothgelber Farbe lösliches Ammoniumsalz erhalten, das jedoch schon beim Stehen schneller beim Verdunsten auf dem Wasserbade sich zersetzt und gelbe sechsseitige, vielfach zusammengewachsene Täfelchen absetzt, die äufserst schwer in kaltem

Wasser löslich und mit dem von Cleve (1) dargestellten *Platinsemidiammoniumchlorid* $PtCl_2{}^{(NH_3)_2Cl}_{Cl}$ identisch sind. Durch Behandlung mit Jodkalium wird es in das bisher noch nicht bekannte *Platinsemidiammoniumjodid* PtJ_4, $2NH_3$ übergeführt. Dasselbe krystallisirt aus salmiakhaltiger Lösung in kleinen glänzenden, jodähnlichen Krystallen, die unter dem Mikroskop aus anscheinend regelmäfsig sechsseitigen, vielfach zusammengewachsenen undurchsichtigen Tafeln bestehen, aus wässeriger Lösung in jodgrauen pulverigen Krystallen, die unter dem Mikroskop als rectanguläre, durch ein Doma zugeschärfte Prismen erscheinen.

L. F. Nilson hat in dem Journal für praktische Chemie sowie in einer dem Andenken der vierhundertjährigen Stiftungsfeier der Universität Upsala gewidmeten Festschrift „Untersuchungen über *Chlorosalze und Doppelnitrite des Platins*“ Seine darauf bezüglichen Untersuchungen ausführlicher mitgetheilt. Aus dem Inhalt derselben sind noch die Eigenschaften der *Chlorplatinite* (2) nachzutragen, während die der Plato- und Diplatonitrite (3) und der Chlorplatinate (4) schon im vorhergehenden Jahresbericht S. 292 u. ff. ausführlich erwähnt sind. *Kaliumchloroplatinit* (5), prachtvoll rubinrothe vierseitige Prismen, welche über Schwefelsäure etwa 1 Proc. Wasser verlieren. *Rubidiumchloroplatinit*, $PtCl_4Rb_2$, kleine luftbeständige vierseitige, eigenthümlich roth gefärbte Prismen, in reinem kochendem Wasser sehr leicht löslich, in kaltem schwer, verliert über Schwefelsäure oder beim Trocknen etwa 2 Proc. Wasser. *Cäsiumchloroplatinit*, $PtCl_4Cs_2$, lange feine Prismen, sonst dem vorhergehenden ähnlich. *Ammoniumchloroplatinit* (6), $PtCl_4(NH_4)_2$, lange schöne, bald abge-

(1) JB. f. 1871, 358. — (2) J. pr. Chem. [2] **15**, 260; Bull. soc. chim. [2] **27**, 210. — (3) J. pr. Chem. [2] **16**, 241; Bull. soc. chim. [2] **27**, 242. — (4) J. pr. Chem. [2] **15**, 177; Bull. soc. chim. [2] **27**, 208. — (5) Vgl. Magnus, Ann. Phys. **14**, 241; Thomsen, diesen Bericht S. 306. — (6) Vgl. Vauquelin, Ann. chim. phys. [2] **5**, 264; Peyronne, Ann. Chem. Pharm. **55**, 206.

stumpfte, bald zugespitzte vierseitige Prismen, theils dünne Tafeln, welche ebenfalls etwa 2 Proc. Wasser einschliefsen. *Thalliumchloroplatinit*, $PtCl_4Tl_2$, voluminöse krystallinische fleischfarbige Fällung, krystallisirt aus viel heifsem Wasser in deutlicheren feinen Prismen. *Natriumchloroplatinit*, $PtCl_4Na_2 + 4H_2O$, kleine dunkelrothe, schief vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen, an feuchter Luft etwas zerfliefslich, in Wasser sehr leicht löslich. *Lithiumchloroplatinit*, $PtCl_4Li_2 + 6H_2O$, feine, oft mehrere cm lange vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen und von dunkelrother Farbe mit grünem Reflex. *Silberchloroplatinit* (1), $PtCl_4Ag_2$, amorpher fleischfarbiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der durch Salzsäure vollständig zersetzt wird. *Calciumchloroplatinit*, $PtCl_4Ca + 8H_2O$, dünne biegsame, schief vierseitige Tafeln, welche an der Luft zerfliefsen, über Schwefelsäure verwittern und bei 100° unter Verlust von $5H_2O$ schmelzen und in Chloroplatinit und Platin zerfallen. *Strontiumchloroplatinit*, $PtCl_4Sr + 6H_2O$, schief vierseitige dünne zerfliefsliche, über Schwefelsäure aber verwitternde Tafeln. *Baryumchloroplatinit* (1), $PtCl_4Ba + 3H_2O$, lange schiefe vierseitige, gewöhnlich etwas zugespitzte, seltener abgestumpfte Prismen, an der Luft beständig, verliert bei 100° $2H_2O$ ohne zu zerfallen. *Bleichloroplatinit* (1), $PtCl_4Pb$, amorpher hellrother Niederschlag. *Berylliumchloroplatinit*, $PtCl_4Be + 5H_2O$, schöne rubinrothe rhomboëderähnliche Krystalle, zerfliefst an feuchter, ist aber unveränderlich an trockener Luft. Bei 100° entweicht mit dem Wasser auch reichlich Chlorwasserstoffsäure. *Magnesiumchloroplatinit*, $PtCl_4Mg + 6H_2O$, schief vierseitige oder unregelmäfsig sechsseitige Tafeln, an der Luft ziemlich beständig, verliert auch bei 100° kein Krystallwasser, ist sehr löslich. *Manganchloroplatinit*, $PtCl_4Mn + 6H_2O$, der Magnesiumverbindung sehr ähnlich. *Kobaltchloroplatinit*, $PtCl_4Co + 6H_2O$, schön rothe, schief vierseitige oder sechsseitige Tafeln, zerfliefst ein wenig an feuchter und verwittert an trockener Luft, bei 100° verliert es $5H_2O$. *Nickelchloroplatinit*, $PtCl_4Ni$

(1) Vgl. Lang, JB. f. 1862, 230.

+ $6H_2O$, dem Kobaltsalz ähnliche dunkelbraune Tafeln, verliert bei 100° die Hälfte seines Krystallwassers. *Kupferchloroplatinit*, $PtCl_4Cu$ + $6H_2O$, grofse olivenbraune oder fast schwarze luftbeständige Tafeln, verliert bei 100° $5H_2O$. *Zinkchloroplatinit*, $PtCl_4Zn$ + $6H_2O$, krystallisirt in Tafeln von derselben Form wie die übrigen Verbindungen der Magnesiumgruppe, verwittert an trockener, zerfliefst an feuchter Luft, verliert bei 100° alles Krystallwasser, zerfällt dabei in Chloroplatinat und Platin. Die Angaben von Hünefeld (1) können sich demnach nicht auf reines Chloroplatinit beziehen. *Ferrochloroplatinit*, $PtCl_4Fe$ + $7H_2O$, schöne dunkelrothe schiefe Prismen, zerfliefslich, giebt bei 100° $5H_2O$ ab. *Cadmiumchloroplatinit* scheint nicht in fester Form zu existiren. *Hydrargyrochloroplatinit*, dunkelbrauner amorpher unlöslicher, bald schwarz werdender Niederschlag; nicht näher untersucht. *Hydrargyrichloroplatinit* scheint nicht zu existiren. *Aluminiumchloroplatinit*, $Pt_2Cl_{10}Al_2$ + $21H_2O$, grofse glänzende vierseitige Prismen, welche bald zerfliefsen, bei 100° schmelzen und $19H_2O$ verlieren. *Chromchloroplatinit*, $Pt_3Cl_{12}Cr_2$ + $18H_2O$ aufserordentlich dünne schöne rothe zerfliefsliche Prismen, bei 100° aufser Wasser auch Salzsäure verlierend. *Ferrichloroplatinit* und *Indiumchloroplatinit* ist nicht zu erhalten, *Yttriumchloroplatinit*, $Pt_3Cl_{12}Y_2$ + $24H_2O$, dunkelrothe schief vierseitige, an der Luft zerfliefsende, über Schwefelsäure verwitternde Prismen, verliert bei 100° $10H_2O$. *Erbiumchloroplatinit : basisches*, $Pt_2Cl_{10}Er_2$ + $27H_2O$, dunkelrothe vierseitige, an der Luft zerfliefsende, über Schwefelsäure verwitternde, bei 100° schmelzende und $17H_2O$ verlierende Prismen; *normales*, $Pt_3Cl_{12}Er_2$ + $24H_2O$, lange vierseitige Prismen, verwittern an trockener, zerfliefsen an feuchter Luft, verlieren bei 100° $11H_2O$. *Cerchloroplatinit*, $Pt_4Cl_{14}Ce_2$ + $21H_2O$, dünne vierseitige prismatische Krystalle, zerfliefst an der Luft und verliert bei 100° $15H_2O$. *Lanthanchloroplatinite* : I. $Pt_3Cl_{12}La_2$ + $18H_2O$, dünne vierseitige prismatische zerfliefsliche Krystalle, bei 100° $15H_2O$ verlierend;

(1) Gmelin-Kraut, Handb. der Chemie 6. Aufl., 3, 1194.

II. $Pt_4Cl_{12}La_2$ + $27 H_2O$, große schief vierseitige zerfließliche Prismen, bei 100° $15 H_2O$ abgebend. *Didymchloroplatinite,* I. *saures,* $Pt_4Cl_{14}Di_2$ + $21 H_2O$, dünne vierseitige Prismen, oder unregelmäßige sechsseitige zerfließliche Tafeln; II. *normales,* $Pt_3Cl_{12}Di_2$ + $18 H_2O$, dünne lange Prismen. *Thoriumchloroplatinit,* $Pt_3Cl_{14}Th_2$ + $24 H_2O$, rhomboëdrische, sehr zerfließliche Krystalle, verliert ohne zu schmelzen bei 100° langsam $^1/_4$ seines Wassers. *Zirkonchloroplatinit*, $PtCl_4(ZrO)$ + $8 H_2O$, große vierseitige, anscheinend quadratische Prismen, giebt beim Umkrystallisiren aus Wasser äußerst feine büschelförmig gruppirte Nadeln.

Derselbe (1) hat das von Lang (2) bei der Zerlegung des Baryumplatonitrits mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung über Kalihydrat in feinen mikroskopischen, wie Chromsäure gefärbten Nadeln erhaltene *saure salpetrigsaure Platinoxydul* näher untersucht. Er findet, daß diese den Platonitriten entsprechende und daher als *Platinotetranitrosylsäure* $Pt(NO_2)_4H_2$ zu bezeichnende Verbindung sehr unbeständig ist und sich schon beim Verdunsten ihrer Lösung unter Entweichen von salpetriger Säure in eine neue Verbindung *Triplatooctonitrosylsäure* $Pt_3O(NO_2)_8H_4$ zersetzt, welche noch bei 100° beständig ist und die ein vollkommen homogenes Kaliumsalz bildet und daher nicht als ein Gemenge der beiden den Plato- und Diplatonitriten zu Grunde liegenden Säuren angesehen werden darf. Das *Kaliumsalz* $Pt_3O(NO_2)_8K_4$ + $2 H_2O$ krystallisirt in kleinen schiefen, länglich vierseitigen chromgelben, perlmutterglänzenden Tafeln, welche sich in warmem Wasser ziemlich leicht lösen und beim Erkalten sogleich wieder auskrystallisiren. Es ist luftbeständig und verliert bei 100° nur sein Krystallwasser.

Derselbe (3) hat ferner bei der Einwirkung von *Jod und Alkohol auf Platonitrite* eigenthümliche Jodverbindungen erhalten. Bringt man 1 Mol. Jod in alkoholischer Lösung mit

(1) Ber. 1877, 934. — (2) JB. f. 1861, 319. — (3) Ber. 1877, 930.

1 Mol. Kalium- oder Baryumplatonitrit zusammen, so entsteht eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, die beim Verdunsten kleine schwarze Krystalle wahrscheinlich eines dem von Blomstrand (1) beobachteten Bromid analog zusammengesetzten Additionsproductes ausschied. Beim Erhitzen auf 30° bis 40° tritt jedoch eine stürmische Entwicklung von Gasen, darunter Aldehyd ein, während sich die Lösung heller, schliefslich bernsteingelb färbt, aus der beim Verdunsten das *Platojodonitrit* herauskrystallisirt. Die Analyse des *Kaliumsalzes* führte zur Formel $Pt(NO_2)_2J_2K_2 + 2H_2O$; es krystallisirt in grofsen vierseitigen glänzenden bernsteingelben Säulen, die an der Luft beständig sind und bei 100° nur ihr Krystallwasser verlieren. Das *Baryumsalz* $Pt(NO_2)_2J_2Ba + 4H_2O$ krystallisirt in schönen diamantglänzenden, bernsteingelben, schief vierseitigen Säulen, löst sich leicht in Wasser, ist luftbeständig und verliert bei 100° einen Theil seines Wassers. Das *Silbersalz* fällt aus der Lösung der beiden löslichen Platojodonitrite als ein citronengelber, in Wasser sehr schwer löslicher amorpher Niederschlag, der beim Liegen auf Filtrirpapier eine blutrothe Farbe annimmt, indem sich wahrscheinlich Jodsilber und eine Platonitrosylsäure bildet. Er macht zum Schlufs noch einige Bemerkungen über die Constitution der „Platodijododinitrosylsäure" und glaubt die Bildung ihrer zwischen den Platonitriten und Jodoplatiniten in der Mitte liegenden Salze durch folgende Reactionsgleichung ausdrücken zu können :

$$Pt(NO_2)_4K_2 + J_2 + 3C_2H_6O = Pt(NO_2)_2J_2K_2 + C_2H_4O + 2(NO_2C_2H_5) + 2H_2O.$$

R. J. Friswell (2) hatte früher die Bildung und Zusammensetzung des *Thalliumplatincyanids* untersucht und dasselbe als eine in farblosen Krystallen zu erhaltende Verbindung beschrieben; da diese Angabe mit einer älteren von Carstanjen (3), welcher es in rothen Krystallen erhalten hatte, im Widerspruch war, so haben R. J. Friswell und A. J. Greenaway (4)

(1) JB. f. 1871, 347. — (2) JB. f. 1871, 317. — (3) JB. f. 1867, 281. — (4) Chem. News 35, 272; Chem. Soc. J. 1877, 2, 251; Ber. 1877, 1858.

dasselbe aufs Neue untersucht und die Angaben des Ersteren vollkommen bestätigt gefunden. Löst man Thalliumcarbonat in Platincyanwasserstoffsäure entsprechend der Gleichung :

$$Tl_2CO_3 + H_2Pt(CN)_4 = Tl_2Pt(CN)_4 + CO_2 + H_2O,$$

so erhält man bei der Krystallisation ein farbloses neutrales Salz, wendet man jedoch doppelt so viel Thalliumcarbonat an, so bilden sich dunkelrothe Krystalle, welche einer Doppelverbindung $Tl_2Pt(CN)_4$, Tl_2CO_3 entsprechen und welche Carstanjen für das einfache Thalliumplatincyanür angesehen hat. Durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure zu dieser rothen Verbindung, oder durch Zersetzung des Baryumplatincyanürs mit Thalliumsulfat werden wieder vollkommen farblose Krystalle erhalten.

W. Schimper (1) hat die Krystallform des von Pieverling (2) dargestellten *Triäthylselenchorid-Platinchlorids* $[Se(C_2H_5)_3Cl]_2$, $PtCl_4$ bestimmt. Krystallform monoklin, a : b: c = 1,7893 : 1 : 1,8261, β = 58°6′. Vorkommende Flächen 0P, $\infty\bar{P}\infty$, ∞P, $+ \bar{P}\infty$, die gut ausgebildeten Krystalle zeigen entweder alle Flächen in gleicher Entwicklung, oder sie sind tafelförmig nach $+ \bar{P}\infty$; Spaltbarkeit nach 0P sehr vollkommen, optische Axenebene Symmetrieebene.

Hoppe-Seyler (3) macht in einer vorläufigen Mittheilung auf die Verwendbarkeit des *Palladiumwasserstoffs* sowohl zu Reductionen bei Abschlufs, als auch zu kräftigen Oxydationen bei Zutritt von indifferentem Sauerstoff aufmerksam. Bei reichlichem Zutritt von Luft wird Jodkaliumlösung rasch zersetzt, Indigolösung oxydirt, Ammoniak in salpetrige Säure umgewandelt. Die an dem mit Wasserstoff beladenen Palladiumblech auftretenden Reductions- und Oxydationserscheinungen zeigen vollkommene Analogie mit den Reductionen und Oxydationen durch Fäulnifsprocesse. Benzol wird durch Palladiumwasserstoff und atmosphärische Luft zu Phenol oxydirt, Oxyhämoglobin wird bei Abwesenheit von Sauerstoff vollständig in Methämoglobin umgewandelt (s. den organ. Theil dieses Berichts).

(1) Zeitschr. Kryst. **1**, 218. — (2) JB. f. 1876, 466. — (3) Zeitschr. physiolog. Chem. **2**, 396.

E. v. Meyer (1) hat im Anschlufs an Seine Versuche über oxydirtes Schwefelplatin auch die *Oxysulfide des Osmiums*, zunächst die durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ueberosmiumsäure entstehenden Producte näher untersucht. Er findet, dafs bei dieser Einwirkung der Sauerstoff durch Schwefel successive, aber auch bei lange fortgesetzter Einwirkung des Schwefelwasserstoffs nur theilweise ersetzt wird, nud zwar so, dafs durch Zusammentreten mehrerer Moleküle Osmiumoxysulfide mit mehreren Atomen Osmium Verbindungen gebildet werden. Der durch Sättigen einer wässerigen Lösung von Ueberosmiumsäure mit Schwefelwasserstoff entstehende Körper hat beispielsweise die Zusammensetzung $Os_8S_7O_5$, $2H_2O$. In Berührung mit der Luft oxydirt er sich und es tritt eine Verbindung von der Zusammensetzung $(OsSO_3)_8$, $3H_2O$ auf, welche durch eine gewisse Beständigkeit ausgezeichnet zu sein scheint. Durch die Substitution eines Sauerstoffatoms durch Schwefel in der Ueberosmiumsäure ist eine totale Aenderung in den Eigenschaften der letzteren eingetreten. Aus einer beständigen, in Wasser löslichen, stark riechenden Verbindung ist eine geruchlose, unlösliche, leicht zersetzbare und namentlich durch Wasserstoff leicht reducirbare Substanz entstanden. Mit Ammoniak zusammengebracht erfolgt unter starker Temperaturerhöhung und Wasserabscheidung die Bildung eines braunen Products, welches Osmium und Stickstoff im Atomverhältnifs 1 : 1 enthält und aus dem erst nach langem Kochen mit Natronlauge Ammoniak frei gemacht wird. Er macht schliefslich noch einige allgemeine Bemerkungen über das verschiedene Verhalten des Platinoxysulfids und der erwähnten Osmiumoxysulfide, welche Er auf die verschiedene Natur des Osmiums einer- und Platin andererseits zurückzuführen sucht.

S. Kern (2) will in dem platinhaltigem Sand ein neues zur Platingruppe gehörendes Metall *Davyum* aufgefunden haben. Der angewandte Platinsand hatte folgende Zusammensetzung :

(1) J. pr. Chem. [2] **16**, 77. — (2) Compt. rend. **85**, 72, 623; Chem. News **36**, 4, 114; Phil. Mag. [5] **4**, 158, 395; Ber. 1877, 1788.

Platin	80,03
Iridium	9,15
Rhodium	0,61
Osmium	1,35
Palladium	1,20
Eisen	6,45
Ruthenium	0,28
Kupfer	1,02
	100,09.

Zur Trennung der einzelnen Metalle wurden die Erze nach der Methode von Bunsen (1) behandelt und die nach der Trennung des Rhodiums und Iridiums erhaltenen Mutterlaugen mit einem Ueberschufs von Chlorammonium und salpeters. Ammoniak erhitzt, wobei ein tiefrother Niederschlag erhalten wurde, welcher beim Glühen eine platinschwammähnliche graue Masse zurückliefs, die im Knallgasgebläse zusammengeschmolzen ein 0,27 g schweres silberweifses Metallkorn ergab. Das neue Metall ist sehr hart, bei Rothglühhitze aber schmiedbar; das spec. Gew. ist 9,385 bei 25°, 9,388, 9,387, 9,392 bei 24°. Es wird rasch von Königswasser, dagegen sehr unbedeutend von kochender Schwefelsäure unter Bildung eines gelbrothen schwerlöslichen schwefels. Salzes angegriffen. Das Chlordavyum ist in Wasser, Alkohol und Aether äufserst löslich, seine Krystalle sind aber nicht zerfliefslich; geglüht hinterläfst es ein schwarzes Pulver, ein Gemisch von Metall mit dem Monoxyd desselben. Mit den Chloralkalien und Chlorammonium bildet es Doppelsalze, die selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich sind, aber von Weingeist aufserordentlich leicht aufgenommen werden; charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit des Natriumdoppelsalzes in Alkohol und Wasser.

Es lösen sich in 100 Theilen von

	Alkohol	Wasser
0°	0,05	0,09
20°	0,08	0,11
40°	0,10	0,14
70°	0,07	0,10
78,4°	0,06	—
100°	—	0,08.

(1) JB. f. 1868, 280.

Dieses Chlorid des Davyums ist das einzig beständige, denn die Lösung eines höheren Chlorids, wie es vielleicht beim Lösen des Davyums in Königswasser entsteht, wird beim Verdampfen unter Entwicklung von Chlor zersetzt. Von den Reactionen des Davyums sind folgende anzuführen. Kalihydrat giebt eine citrongelbe Fällung des Hydrats, die in Säuren, selbst in Essigsäure leicht löslich ist, Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen einen braunen Niederschlag von Schwefeldavyum, der sich beim Trocknen schwärzt und in Schwefelalkalien löslich ist. Cyankalium löst Chlordavyum leicht auf und giebt nach dem Verdampfen grofse Prismen des Doppelsalzes, in welchem das Kalium durch schwere Metalle ersetzt werden kann. Ein solches Bleisalz giebt mit Schwefelwasserstoff die sehr unbeständige Cyandavyumsäure. Rhodankalium färbt verdünnte Lösungen roth, ähnlich wie Eisenchlorid, in concentrirteren Lösungen bringt es einen rothen Niederschlag hervor, welcher beim langsamen Erkalten (?) grofse rothe Prismen bildet, die beim Erhitzen in eine schwarze Masse, eine allotropische Modification (?) übergehen. Salpetrigs. Kali giebt in der Wärme keinen Niederschlag, in der Kälte entsteht eine rothbraune amorphe Fällung. Kern (1) hat auch das Spectrum des Davyums untersucht und folgende charakteristische Linien beobachtet :

A.	17,3		D.	50,0		F.	90,0		G.	127,5	
a.	22,6			53,0	Da		92,0	Da		134,3	Da
	24,3	Da		54,5	Da		92,5	Da		150,0	Da
B.	28,0			55,3	Da		93,3	Da		157,0	Da
	31,6	Da	E.	71,0			93,6	Da		157,5	Da
	32,5	Da	b.	75,4			116,5	Da		160,3	Da
C.	34,0			84,0	Da		122,0	Da	H.	162,0	
	36,6	Da		84,3	Da				H_1	166,0	
	37,3	Da									
	40,0	Da									

Auf eine Bemerkung von A. H. Allen (2), dafs die Existenz des Davyums noch der Bestätigung bedürfe und dafs das geringe spec. Gew., wodurch sich das Davyum besonders auszeichne,

(1) Chem. News **36**, 155. — (2) Chem. News **36**, 33.

möglicherweise auf einem Rechnungsfehler beruhen könne, sowie dafs die Reaction mit Rhodankalium auch anderen Metallen aufser dem Eisen, so namentlich dem Uran und Ruthenium zukomme, erwiedert Kern (1), dafs Ruthenium mit Rhodankalium nur eine Rosafärbung, die erst beim Erhitzen in purpurroth übergeht hervorbringt, abgesehen davon, dafs schon Bunsen diese Färbung einer Verunreinigung des Rutheniums mit einem unbekannten Metall der Platingruppe zuschreibt, dafs Eisen mit demselben Reagens nur eine rothe Färbung, aber keinen Niederschag, und Uran eine dunkelgelbe Färbung und beim Erhitzen einen weifsen Niederschlag erzeugt; lauter Reactionen, die eine Verwechselung mit der Davyumreaction nicht wohl zulassen.

(1) Chem. News **36**, 255.

Organische Chemie.

Allgemeines.

P. Truchot (1) hat einige *organische Körper* der Einwirkung des elektrischen Funkens ausgesetzt, innerhalb eines kleinen, aus einem runden Kolben und einem dreifach durchbohrten Korke versehenen Apparats, an welchem zwei Bohrungen für die Einschiebung von Glasröhren zur Stromleitung dienten. In allen Fällen wurde *Acetylen, Aethylen, Methan* neben Wasserstoff erhalten. Dabei war es beachtenswerth, daſs die *Kohlenwasserstoffe* der Sumpfgasreihe keinen Kohlenstoff, das Amylen nur eine schwache Spur desselben abschieden, dagegen die *Benzolderivate* eine reichliche Kohleabscheidung zeigten. Sauerstoffhaltige Substanzen, wie Alkohol, Aether, die Aldehyde geben nur Spuren von Kohle; auſser den erwähnten Kohlenwasserstoffen wird indessen aus ihnen Kohlenoxyd, aber weder Kohlensäure noch Wasserdampf gebildet.

C. Friedel und J. M. Crafts (2) haben eine neue und allgemeine Methode zur Darstellung von *Kohlenwasserstoffen, Ketonen* u. s. w. entdeckt. Sie fanden, daſs beim Behandeln von

(1) Compt. rend. **84**, 714. — (2) Compt. rend. **84**, 1392, 1450; **85**, 74; J. pr. Chem. [2] **16**, 233.

Chloriden (Jodiden, Bromiden) und Kohlenwasserstoffen mit *Aluminiumchlorid*, *Chlorzink* oder *Eisenchlorid* in der Kälte oder *Eisenchlorür* in der Wärme Salzsäure (respect. JH, BrH) entweicht und die beiden Reste sich vereinigen. I. *Chloramyl* liefert mit Chloraluminium allein ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welche durch Brom nicht absorbirt werden. II. Aus Chloramyl mit Benzol gemengt entsteht *Amylbenzol*. III. Die Reaction geht bei den Jodiden und Bromiden weniger glatt, doch konnte aus Jodäthyl mit Benzol *Aethylbenzol* erhalten werden. IV. Chlormethyl liefert mit Benzol neben *Toluol* noch *Xylol, Mesitylen* und *Durol*. V. Benzylchlorid mit Benzol ergab *Diphenylmethan*. VI. *Triphenylmethan* entstand aus Benzol und Chloroform. VII. *Tetraphenylmethan* aus Benzol und CCl_4. — Analog verhalten sich die Säurechloride. So entstand VIII. aus Benzol und Acetylchlorid: *Acetophenon*, IX. aus Benzol und Benzoylchlorid *Benzophenon*. X. *Phtalsäurechlorid* und Benzol lieferte *Phtalophenon*,

$$C_6H_4\begin{cases}CO . C_6H_5\\CO . C_6H_5,\end{cases}$$

das aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, welche bei 105° schmelzen und bei 320° (40 mm Ba.) sieden, und *Anthrachinon* (Schmelzp. = 280 bis 281°). XI. Chlorbenzol wird nicht durch Benzol verändert, Chlorkohlensäureäther und Benzol gab nicht Benzoësäureäther, sondern weil C_2H_5Cl frei wurde, Aethylresp. Diäthylbenzol. — Die Chloride des Magnesiums, Kobalts, Kupfers, Quecksilbers, Antimons äufserten innerhalb der Versuchstemperaturen keine Wirkung.

N. Menschutkin (1) hat die Versuche von M. Berthelot und Péan de St. Gilles (2) *über die Schnelligkeit und Grenze der Esterbildung* wiederholt und weitergeführt und theilt zunächst die Resultate mit, welche Er bei der Essigesterbildung mit primären und sekundären Alkoholen erhalten hat. Er bediente sich folgender Methode. Die aus molekularen Mengen

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **25**, Heft 5; Ber. 1877, 1728 (Corresp.), 1898 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **28**, 563 (Corresp.). — (2) JB. f. 1861, 591; f. 1862, 386.

von Alkohol und Essigsäure (das aus saurem essigsauren Kalium dargestellte Präparat zeigte den Schmelzpunkt 16,8° und den Siedepunkt 117,8°) bereitete Mischung wurde in mehrere Glasröhrchen von 1 ccm Capacität eingeschlossen und in einem Glycerinbade auf 153 bis 154° erhitzt. Nach gewissen Zeiträumen wurden die Röhrchen herausgenommen, abgekühlt, geöffnet und wurde die rückständige Essigsäure mit Barytwasser durch Titriren bestimmt. Bei dem Vergleich der *Anfangsgeschwindigkeit*, d. h. der Geschwindigkeit der Reaction in der ersten Stunde und der *Grenze* (beide ausgedrückt in Procenten des gebildeten Esters) mit dem Molekulargewicht, dem Sättigungsgrad und der Struktur (Isomerie) der Alkohole ergaben sich beachtenswerthe Regelmäfsigkeiten, welche zum Theil schon von Berthelot und Péan de St. Gilles hervorgehoben wurden. Die Versuche von Menschutkin sind mit gröfserer Genauigkeit ausgeführt und lassen mehr Beziehungen erkennen. — Menschutkin unterscheidet die *absolute Geschwindigkeit* von der *relativen* und versteht unter der ersteren das Verhältnifs der ätherificirten Menge zu der ganzen in Arbeit genommenen Quantität Säure und Alkohol, unter der zweiten das Verhältnifs zu der Menge, die an der Reaction theilgenommen, d. h. zu der Grenze. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefafst :

		Alkohole	Anfangsgeschwindigkeit absolute	Anfangsgeschwindigkeit relative	Grenze
gesättigte	primäre	Methyl-	57,25	80,1	71,45
		Aethyl-	46,60	66,94	69,61
		Propyl-	46,39	65,43	70,90
		Isobutyl-	45,40	61,80	73,46
		Octyl- (Siedep. 194 bis 196°)	46,56	56,61	82,24
	secundäre	Isopropyl-	25,72	41,40	61,50
		Butyl-	22,62	36,28	62,43
		Amyl- (Siedep. 112 bis 113,5°)	19,62	?	64,00 (?)
		Hexyl- (Siedep. 137 bis 138°)	19,18	29,18	65,14
		Octyl- (Siedep. 177,5°)	19,38	29,12	66,65
ungesättigte	primäre	Allyl-	36,80	59,46	61,88
		Benzyl-	37,77	59,04	63,97
		Zimmt-	37,21	57,61	64,58
	sec.	Aethylvinylcarbinol	15,82	27,52	55,65
		Diallylcarbinol	11,03	20,49	53,66.

Es zeigt sich hiernach, dafs bei den gesättigten primären Alkoholen die absolute Anfangsgeschwindigkeit — und auch die der nächstfolgenden Stunden — in den ersten Gliedern vom Aethylalkohol ab nahezu gleich ist, späterhin aber mit dem Moleculargewicht zunimmt. Eine solche Zunahme wird auch bei der Grenze wahrgenommen. Das Umgekehrte findet bei der relativen Anfangsgeschwindigkeit statt, und beträgt hier die Differenz für den Eintritt jedes Kohlenstoffatoms etwa 1,8. — Die absoluten und relativen Anfangsgeschwindigkeiten der gesättigten secundären Alkohole sind beträchtlich kleiner als die der erwähnten isomeren Verbindungen. Bei den Verhältnissen unter einander finden analoge Beziehungen, wie bei den primären Alkoholen statt. Die Differenz der Grenzen beträgt für den Eintritt eines jeden Kohlenstoffatoms etwa 1,1. — Die ungesättigten primären und secundären Alkohole unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Anfangsgeschwindigkeiten und Grenzen nur wenig unter einander, dieselben sind kleiner als die der gesättigten. — Die aromatischen Alkohole verhalten sich wie ungesättigte. Menschutkin will hieraus ableiten, dafs der zur Zeit angenommene scharfe Unterschied zwischen aromatischen und fetten Verbindungen nicht besteht.

E. Demole (1) hat nachgewiesen, dafs die *Esterbildung* mittelst Chlorwasserstoff schon bei niedriger Temperatur (0°) stattfindet. Er erhielt auf diese Weise aus Aethylalkohol und Amylalkohol mit Essigsäure die entsprechenden Aetherarten. Da nun nach Seinen weiteren Versuchen beim zweistündigen Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff durch ein Gemisch von Phosphorsäureanhydrid und Eisessig bei 0° sich beträchtliche Mengen von Acetylchlorid bilden, so erhält Friedel's (2) Schlufs: „dafs der Chlorwasserstoff bei der Einwirkung auf ein Gemisch einer organischen Säure mit einem Alkohol die Säure zuerst in das Chlorid umwandele und dieses durch den Alkohol

(1) Ber. 1877, 1790. — (2) JB. f. 1869, 307.

in den Ester umgesetzt werde", (bei 0° wenigstens) eine gewisse Berechtigung.

Hierauf giebt L. Henry (1) eine andere Erklärung dieser Reactionen. Er nimmt bei der *Esterbildung* aus Essigsäure, Alkohol und Salzsäure zunächst die Bildung eines Zwischenproducts *Aethenylmonoäthylin*,

$$CH_3-C\begin{cases}OH\\OH\\O.C_2H_5,\end{cases}$$

das Er sich aus Essigsäure und Alkohol entstanden denkt, an; dieses soll bei der Einwirkung von Salzsäure in *Chloroäthenyläthylin*,

$$CH_3-C\begin{cases}OH\\Cl\\O.C_2H_5,\end{cases}$$

unter Wasseraustritt übergehen, woraus dann unter Salzsäureabspaltung Essigäther gebildet werden soll.

Nach S. Kern (2) wirkt *Magnesium* in Gestalt eines feinen Pulvers heftig auf *Halogensubstitutionsproducte der Fettreihe* ein. I. Aus *Brom* und *Jodäthyl* erhielt Er *Magnesiumäthyl* $(C_2H_5)_2Mg$, in Gegenwart von Wasser wurde Aethan, von Alkohol Aethan und C_2H_5OMgBr gebildet. II. *Aethylenbromid* sowie *Aethylenjodid* lieferte Aethylen. III. *Chloroform* Methan. IV. $C_2H_2Br_4$ wurde in der Kälte in Acetylenbromid, in der Hitze in Acetylen verwandelt. V. Aus *Propylenbromid* entstand Propylen.

Fr. Landolph (3) hat die Einwirkung von *Fluorbor* auf *sauerstoffhaltige organische Substanzen und Kohlenwasserstoffe* studirt. Beim Durchleiten von Fluorbor durch zerkleinerten erwärmten *Campher* erhält man eine krystallinische unter 200° schmelzende Masse, die bei der Destillation das absorbirte Gas vollständig verliert und so wieder in reinen Campher übergeht, welche aber nach 24stündigem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 250° vollständig in Borsäure, sauer reagirende Gase und ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen zersetzt wird, unter denen Er als Hauptproduct (40 Proc. des angewandten Camphers)

(1) Ber. 1877, 2041. — (2) Chem. News 35, 117. — (3) Ber. 1877, 1312.

Cymol fand. Daneben entsteht ein gelblichgrüner dickflüssiger Kohlenwasserstoff, der über 350° siedet. — Auf *Anisöl* reagirt Fluorbor heftig unter Bildung eines bei 158 bis 163° übergehenden Körpers und hochsiedender Kohlenwasserstoffe, neben einer bei 140° siedenden schweren Flüssigkeit, die an der Luft unter Abscheidung von Borsäure theilweise Zersetzung erleidet und durch Wasser sofort in Borsäure und Fluorwasserstoff zerfällt. — Mit *Benzaldehyd* vereinigt sich Fluorbor in bestimmten Gewichtsverhältnissen zu einer gut krystallisirten Verbindung, die an der Luft in Benzaldehyd, Borsäure und Fluorwasserstoff zerfällt. Diese Verbindung liefert bei 24stündigem Erhitzen auf 250° im zugeschmolzenen Rohr eine schwarze feste Masse, aus der sich mit Aether eine weiße harte bei 123 bis 124° schmelzende, erst bei 80° erstarrende Substanz ausziehen läßt, die aus Wasser in feinen glänzenden Nadeln krystallisirt. — *Chloral* liefert mit Fluorbor Metachloral, *Eisessig* Essigsäureanhydrid, auf *Bernsteinsäure* ist es ohne Einwirkung. — Mit *Aethylen* entsteht *Fluorboräthylen*, eine bei 126° siedende Flüssigkeit, welche an der Luft sofort unter Ausstoßung weißer, stark sauer reagirender Nebel und Aethylen abdampft mit Hinterlassung von etwas Borsäure.

S. Hoogerwerff und W. A. van Dorp (1) bestätigen die Angaben von Wanklyn und Chapman (2), welche anführten, daß bei der *Oxydation von stickstoffhaltigen organischen* Verbindungen vermittelst übermangansauren Kaliums in alkalischer Lösung ein bestimmter Theil des Stickstoffs als *Ammoniak* austritt. I. *Anilin* giebt neben Azobenzol (3), von dem Sie im Mittel 30 Proc. erhielten, Oxalsäure (4), Nitraten und Nitriten im Mittel 50 Proc. seines Stickstoffgehaltes als NH_3 ab. Kohlensäure (4) konnten Sie nicht erhalten. II. *Toluidin* gab ähnliche Resultate. III. Aus *Chinin* erhielten Sie neben einer stickstoffhaltigen Säure annäherend die Hälfte des in demselben enthal-

(1) Ber. 1877, 1936. — (2) JB. f. 1868, 295. — (3) Glaser, JB. f. 1866, 441. — (4) Cloëz und Guignet, JB. f. 1858, 172; Claisen und Wallach, JB. f. 1875, 655. (Das von Letzteren bemerkte „Auftreten eines intensiven Geruchs nach Pseudonitril“ stammt vielleicht von der Bildung von Chinon her. *G. S.*)

tenen Stickstoffs als Ammoniak. IV. *Azobenzol* (1) wurde ebenso wie V. *Ammoniak* nicht verändert.

A. Etard (2) stellte Untersuchungen über die Einwirkung von *Chromylchlorid*, CrO_2Cl_2, (3) auf *organische Körper* an. — I. Aus *Chloroform* entsteht *Chlorkohlenoxyd*. — II. Bei dem Erhitzen von *Eisessig* mit CrO_2Cl_2 in zugeschmolzenen Röhren auf 100° wird ein Dichroïsmus (gelbgrün im durchfallenden, dunkelgrün im auffallenden Lichte) zeigendes krystallinisches Salz $Cr_2O_7[Cr_2(C_2H_3O_2)_5]_2 + 8\,H_2O$ erhalten neben freiem Chlor und Chromchlorid; Acetylchlorid wurde nicht beobachtet. — III. *Essigäther* wird in Essigsäure und Aldehyd umgewandelt. — IV. *Pentan* des Petroleums und *inactives Amylchlorid* liefern *gechlortes Methylisobutylketon*

$$CH_2Cl{-}CO{-}CH\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3,\end{matrix}$$

eine farblose aromatisch und stechend riechende Flüssigkeit, welche gegen 120° nicht ohne Zersetzung destillirt. — V. *Hexan* wird in eine Säure und eine bei 145 bis 150° siedende Flüssigkeit $C_6H_{11}ClO$ (wahrscheinlich ein gechlortes Keton) verwandelt, welche leicht ammoniakalische Silberlösung reducirt, mit $NaHSO_3$ sich nicht verbindet und von Kali nicht angegriffen wird. — VI. *Benzol* wird in *Chinon*, VII. *Paradibrombenzol* in einen Körper verwandelt, der wahrscheinlich $C_6Cl_2Br_2O_2$ ist, da er mit Natronlauge Chloranilsäure liefert. — VIII. Aus *Nitrobenzol* erhielt Er *Nitrochinon*, $C_6H_3(NO_2)O_2$, das in gelben glänzenden Schuppen krystallisirt, die bei 232° schmelzen und höher erhitzt sublimiren. — IX. Aus *Phenol* wurde *Hydrochinonäther* $C_6H_4(OH) — O — C_6H_4(OH)$, eine weiße unkrystallisirbare unter 100° erweichende Substanz gebildet, welche bei der Oxydation in Chinon übergeht. — X. *Toluol* giebt *Bittermandelöl* neben *Benzylchlorid*, XI. *Nitrotoluol* wird in *Nitrotoluchinon*, $C_6H_2\begin{cases}NO_2\\CH_3,\\O_2\end{cases}$ übergeführt,

(1) Alexejeff, JB. f. 1867, 508. — (2) Compt. rend. 84, 127; Bull. soc. chim. [2] 27, 249; Ber. 1877, 286, 496, 785, 1172 (Corresp.). — (3) Carstanjen, JB. f. 1869, 337.

das in grofsen braungelben, bei 237° schmelzenden Krystallen, die leicht sublimiren, erhalten wird. Hierbei bildet sich ziemlich viel Ozon.

Haller (1) erhielt bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf in Essigsäure gelöstes *Anthracen* Anthrachinon.

Cyanverbindungen.

S. E. Phillips (2) giebt eine Zusammenstellung der *Cyanverbindungen*.

O. Lange (3) hat Seine (4) Untersuchung über eine neue Verbindung von der Zusammensetzung der Cyanwasserstoffsäure *(Tricyanwasserstoff)* ausführlich mitgetheilt.

J. Sorokin (5) giebt an, dafs *Blausäure* bei der Destillation ihrer wässerigen Lösung nur sehr langsam übergeht, so dafs das Abdestilliren der Hälfte oder selbst $^2/_3$ der Lösung nöthig ist. Aus Lösungen in definibrirtem Blute beginnt sie gleich zu Anfang der Destillation sich zu verflüchtigen, die Quantität des übergehenden Cyanwasserstoffs hängt aber nicht von der Concentration der Lösung, sondern von dem Verdichtungsgrade des Blutes ab. Bei rascher und beträchtlicher Blutverdichtung kann es passiren, dafs von der Säure zu wenig übergeht um noch nachgewiesen werden zu können. Er empfiehlt zum *Nachweis* geringer Mengen (0,3 mg CNH auf 100 g H_2O), die durch Ueberführung in Berlinerblau nicht mehr nachgewiesen werden können, *Silbernitrat* (Trübung) und zur quantitativen Bestimmung Zersetzung der wässerigen oder weingeistigen Cyankaliumlösung im Kohlensäure-, Luft- oder Wasserstoffstrom, Auffangen in fünfprocentiger Kalilösung und Bestimmen nach Liebig's Titrirmethode.

(1) Ber. 1877, 734 (Corresp.). — (2) Chem. News **36**, 238, 251. — (3) Inaugural-Dissertation, Marburg 1877. — (4) JB. f. 1873, 293; siehe auch Wippermann, JB. f. 1874, 297. — (5) Ber. 1877, 708.

O. Wallach (1) führt die *Wirkungsweise der Blausäure* bei gewissen chemischen Reactionen und daher auch im lebenden Organismus auf katalytische Erscheinungen (2) zurück. Gegenüber V. Meyer (3), welcher die Bildung von *Dichloressigäther* aus Chloral und Cyankalium resp. Ferrocyankalium in alkoholischer Lösung durch eine gleichzeitige Reduction und Oxydation des Aldehyds durch das Alkali erklärte, behauptet Er, daſs speciell und lediglich die Anwesenheit der Blausäure die glatte Umsetzung des Chlorals in Dichloressigsäure bedingt. — Er stützte Seine Ansicht auf folgende Reihe von Versuchen: I. Chloral wird durch alkalisch wirkende Reagentien, selbst Magnesia, niemals in Dichloressigäther, sondern stets in Chloroform und Ameisensäure verwandelt. II. Chloral mit Blausäure in wässeriger oder alkoholischer Lösung, besser unter Zusatz von Magnesia erhitzt, liefert Dichloressigsäure. III. Während wasserfreies Natriumacetat in alkoholischer Lösung mit Chloral auf 100° erhitzt Chloroform und Ameisensäure liefert, entsteht mit Chloralcyanhydrat neben wenig Essigäther Dichloressigäther unter Abscheidung von Chlornatrium und Entweichen von Blausäure. IV. Um zu constatiren, daſs eine geringe Menge Blausäure genügt, um eine unbegrenzte Menge von Chloral in Dichloressigsäure überzuführen, erhitzte Er 10 g Chloralcyanhydrat, welche theoretisch nur 9 g Dichloressigäther geben können, 30 g Chloralhydrat und 5 g Natriumacetat am aufsteigenden Kühler mit Quecksilberverschluſs im Wasserbade und setzte allmählich Natriumacetat (bis zu 20 g) hinzu. Er erhielt hierbei 26 g Dichloressigäther, also 70 Proc. der Ausbeute, welche aus 10 g Cyanhydrat + 30 g Chloralhydrat überhaupt möglich ist. — Auf die sich an diese Versuche anschlieſsenden theoretischen Betrachtungen sei verwiesen.

J. M. Eder (4) fand, daſs gemäſs der von Schönbein (5) angegebenen Regel *Ferridcyankalium* mit metallischem Silber:

(1) Ber. 1877, 2120. — (2) Kekulé, Lehrbuch 1, 142. — (3) N. Handwörterbuch d. Chemie : Chloral. — (4) J. pr. Chem. [2] 16, 211. — (5) Ann. Phys. 67, 89.

Ferrocyankalium und *Ferrocyansilber* ($4\,FeK_3Cy_6 + 4\,Ag = 3\,K_4FeCy_6 + Ag_4FeCy_6$) und *Ferridcyanblei* : *Ferrocyanblei* und *Ferrocyansilber* liefere (1).

Zd. H. Skraup (2) hat Seine (3) Versuche über das *lösliche Berlinerblau*, $K_2Fe_4Cy_{12} + 3^1/_2\,H_2O$, ausführlich mitgetheilt. Eine sehr verdünnte wässerige Lösung von Berlinerblau zum Kochen erhitzt färbt sich grünlich, wird opalisirend, dann braun und scheidet beim weiteren Erhitzen einen braunen Bodensatz ab. Eine Jod-Jodkaliumlösung und verdünnte Mineralsäuren liefern dunkelblaue, Chlor- und Bromwasser schmutziggrüne, conc. Salpetersäure grünlichblaue Niederschläge. Die Salze von Blei, Kupfer, Quecksilber, Kobalt, Nickel, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Calcium und Baryum fällen blaue unlösliche Niederschläge, desgleichen Ammonium- und Natriumsalze, jedoch sind die entstandenen Fällungen in viel Wasser löslich. Silbernitrat giebt einen dunkelblauen Niederschlag, der bei weiterem Zusatz bläulichgrün und zuletzt schmutzigweifs wird. Die so erhaltene Fällung wird von verdünnter Salpetersäure anscheinend nicht verändert, von Ammoniak in einen schmutziggelben bis braunen Körper verwandelt, der allmählich nachdunkelt (von ausgeschiedenem Silber ?).

Derselbe (4) erhielt durch Einwirkung von Chlor oder Kaliumchlorat (4 Th.) und Salzsäure (18 Th. von 1,196 spec. Gew.), auf eine Lösung von Ferridcyankalium (50 Th. in 100 Th. H_2O), das schon von G. Städeler (5) und neuerdings von G. Bong (6) dargestellte *Superferridcyankalium* $K_2Fe(CN)_6$. Man erwärmt so lange, bis die Flüssigkeit eine eigenthümliche rothe Färbung angenommen hat, läfst erkalten und filtrirt nach 24stündigem Stehen durch ein Faltenfilter. Das Filtrat wird mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst, wieder mit Alkohol gefällt und dieses Verfahren mehrere Male wiederholt.

(1) Vgl. Wartha, Photogr. Corresp. **14**, 154. — (2) Ann. Chem. **186**, 371; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **74**, 318. — (3) JB. f. 1875, 236 u. f, 1876, 315. — (4) Ann. Chem. **189**, 368; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **75**, 814. — (5) JB. f. 1869, 328. — (6) JB. f. 1875, 234 und unten.

Zuletzt wird die wässerige, violette, chlorfreie Lösung über Schwefelsäure verdunstet, wobei ein anscheinend nicht krystallisirbares Salz von dunkelschwarzvioletter Farbe erhalten wird. Das von G. Städeler eingeschlagene Verfahren führte zu keinen greifbaren Resultaten. Bong's schwarzes krystallisirtes Blutlaugensalz hält Skraup für ein mit K_2SO_4 vermengt gewesenes Präparat. — Das *Superferridcyankalium* ist sehr leicht löslich in Wasser, fast nicht in absolutem Alkohol, leichter in verdünntem, reagirt neutral und riecht in festem oder gelöstem Zustande nach Cyan. Es ist sehr hygroskopisch. Beim längeren Aufbewahren, rascher beim Erhitzen über etwa 50°, selbst im Kohlensäurestrom oder im Vakuum erleidet es Zersetzung. Aetzkali, Ammoniak und Cyankalium, sowie auch Natriumamalgam in alkalischer Lösung führen es in Ferrid- resp. Ferrocyankalium über, unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. Schwefelammonium fällt Schwefeleisen, Salpetersäure und Kaliumnitrit liefern Nitroprussidkalium. Die Salze des Baryums, Strontiums, Calciums und Aluminiums fällen nicht, eben so wenig neutrale Bleisalze, jedoch färben diese bläulich; Bleizucker fällt grün, Silbernitrat schmutziggrün (beim Kochen gelb, dann weifs). Die Salze von Kupfer und Nickel olivengrün, Cadmium und Mangan grauviolett, Zink graublau, Kobalt rothbraun, Eisenoxydul bläulichgrün, Eisenoxyd fällen nicht, aber färben olivengrün.

Die Arbeit von G. Bong (1) über *Ferrocyanverbindungen* ist auch an einem anderen Orte (2) veröffentlicht.

G. Wyrouboff (3) machte Mittheilung über *Ferricyanbleikalium*, *Ferricyancadmiumammoniak* und *Schwefelcyanplatinkalium* (4). Das *Ferricyanbleikalium*, $(FeCy_6)_2Pb_2K_2 + 3H_2O$, findet sich beim Lösen gleicher Theile Bleinitrat und Ferricyankalium in der Wärme nach dem Auskrystallisiren der Verbindung $(FeCy_6)_2Pb_3 + 16H_2O$ in den Mutterlaugen und kann bei weiterem Eindampfen erhalten werden. Die dunkelrothen

(1) JB. f. 1875, 234 und 904. — (2) Arch. Pharm. [3] **11**, 424. — (3) Ann. chim. phys. [5] **10**, 409; Zeitschr. Kryst. **1**, 408. — (4) JB. f. 1876, 311.

und in dünnen Lamellen durchsichtigen Krystalle lösen sich leicht in Wasser und können daraus durch Alkohol gefällt werden, an der Luft und in wässeriger Lösung erleiden sie Zersetzung unter Abscheidung von $PbCO_3$; bei 110° verlieren sie ihr Wasser, bei höherer Temperatur einen Theil des Cyans. Krystallsystem : rhombisch, a : b : c = 0,5812 : 1 : 0,5410. Beobachtete Formen (110) = ∞P, (010) = ∞P$\breve{\infty}$, (001) = 0P, (111) = P, (221) = 2P, (021) = 2P$\breve{\infty}$, (041) = 4P$\breve{\infty}$, (230) = ∞P$\breve{\frac{3}{2}}$. — Die Krystalle besitzen keine Spaltbarkeit. *Ferricyancadmiumammoniak* $(FeCy_6)_2Cd_3$, $3(NH_4)_2O$ rothe Krystalle, welche durch Lösen von $Fe_2Cy_{12}Cd_3$ *in viel* Ammoniak gebildet werden. (Bei Anwendung von *wenig* Ammoniak oder beim Erwärmen der rothen Krystalle auf 110° bildet sich $Fe_2Cy_{12}Cd_3$, $2(NH_4)_2O$, gelbe Blättchen, welche mit Wasser erwärmt ein weifses Pulver $Fe_2Cy_{12}Cd_2(NH_4)_2$, $(NH_4)_2O$ liefern.) Krystallsystem : monosymmetrisch.

a : b : c = 1,6283 : 1 : 2,0170; β = 85°22′.

Beobachtete Formen (110) = ∞P, (001) = 0P, 101 = − P∞, ($\bar{1}$01) = + P∞, (262) = 2P3. — *Schwefelcyanplatinkalium*, $(S_6Cy_6)PtK_2 + 2H_2O$, entsteht bei der Einwirkung von $PtCl_4$ auf eine 10procentige Lösung von Schwefelcyankalium in hellrothen, schnell verwitternden Krystallen. Krystallsystem : monosymmetrisch.

a : b : c = 0,698 : 1 : 0,979; β = 80°46′.

Beobachtete Formen : (001) = 0P, (110) = ∞P, (1$\bar{1}\bar{1}$) = + P, (22$\bar{1}$) = + 2P, (021) = 2P∞. Nach (110) vollkommene Spaltbarkeit, weniger vollkommen nach (001).

C. Haushofer (1) berichtet über die Krystallform des *Hydrocyanaldins*, $C_9H_{12}N_4$, (2) vom Schmelzpunkte 115°. System : monosymmetrisch; a : b : c = 2,8727 : 1 : 3,8596; β = 52°28′. Die meist ringsum ausgebildeten Krystalle repräsentiren die

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 620. — (2) S. K. Passavant, Inaugural-Dissertation, München 1877.

Combination p = (110) ∞P, c = (001) 0P, a = (100) ∞P∞, s = ($\bar{1}$01) + P∞, d = (103) − $^1/_3$P∞. Die Flächen a zeigen Streifung parallel der Combinationskante mit d. Die luftbeständigen Krystalle zeigen keine deutliche Spaltbarkeit.

Derselbe berichtet über die Krystallform des *Parahydrocyanaldins*, $C_9H_{12}N_4$, Schmelzpunkt 230 bis 232°. System: rhombisch; a : b : c = 0,6639 : 1 : 1,8741. Beobachtete Combination p = (110) ∞P, b = (010) ∞P∞, s = (011) P̆∞, c = (001) 0P, prismatisch nach p, seltener tafelförmig nach b.

P. Miquel (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Sulfocyansäure* ausführlich mitgetheilt und fortgesetzt. — *Rhodanbutyryl* ist eine gegen 180° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit von sehr unangenehmen Geruch.

M. Nencki (3) untersuchte das Verhalten von *Monochloressigsäure* gegen *Sulfocyansäure* und deren Salze. Beim Erwärmen von 1 Mol. Chloressigsäure, welche in dem doppelten Gewichte Wasser gelöst ist, mit 3 Mol. Rhodanammonium auf dem Wasserbade tritt bei 70° unter stürmischer Gasentwicklung (Er konnte Blausäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure, CSO, CO_2 und wenig H_2S nachweisen) eine Reaction ein. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von *Rhodaninsäure* (25 bis 30 Proc. der Chloressigsäure), im Filtrat findet sich nur Salmiak neben wenig unverändertem Rhodanammonium. — Die *Rhodaninsäure*, $C_3H_3NS_2O$, ist wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich, leicht in Alkohol, Aether, freien und kohlensauren Alkalien; aus den Lösungen letzterer wird sie durch Mineralsäuren und Essigsäure gefällt. Die Säure giebt mit den Lösungen der meisten Metallsalze in Wasser schwer oder nicht lösliche, theilweise krystallinische Niederschläge, die entweder Salze der Rhodaninsäure oder häufiger Doppelsalze mit der betreffenden Metallverbindung sind, indem die Säure ein grofses Bestreben zeigt solche Doppelverbindungen einzugehen.

(1) Ann. chim. phys. [5] **11**. 289. — (2) JB. f. 1875, 240; f. 1876, 318, 759. — (3) J. pr. Chem. [2] **16**, 1.

— *Rhodaninsaures Kupfer*, $Cu(C_3H_2NS_2O)_2 + H_2O$, aus Rhodaninsäure und Kupfervitriollösung, amorpher gelbgrüner, beim Trocknen schmutziggelb werdender Niederschlag, liefert mit Salzsäure ein in gelben Nadeln krystallisirendes schwer lösliches Salz von der Zusammensetzung $CuCl(C_3H_3NS_2O)_2$. Eine ammoniakalische Rhodaninsäurelösung giebt mit ammoniakalischer Lösung von Kupfervitriol einen schwarzen körnigen Niederschlag. — *Rhodaninsaures Blei*, $Pb(C_3H_2NS_2O)_2 + PbO$, entsteht als ein aus homogenen mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag beim Versetzen einer alkoholischen Bleizuckerlösung mit einer Lösung von Rhodaninsäure in Alkohol von 90 Proc. — Mit Silberlösung liefert Rhodaninsäure leicht zersetzliche Niederschläge, mit Ammoniak entsteht kein Salz. — Von Alkalien wird sie unter Bildung von Schwefelalkalien beim Erwärmen leicht zersetzt. Stärkere Oxydationsmittel scheiden meistens unter heftiger Reaction Schwefel ab. — Rhodaninsäure schmilzt bei 168- bis 170° unter theilweiser Zersetzung. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung :

$$2(CNS, NH_4) + C_2H_3ClO_2 + H_2O = C_3H_3NS_2O + 3NH_3 + CO_2 + HCl$$

Nencki betrachtet sie als *Sulfoglycoläther der Rhodanwasserstoffsäure* $HS . CH_2 . COS\text{-}CN$. — Schwach oxydirende Agentien wie Jod in alkalischer Lösung, rothes Blutlaugensalz, am zweckmäfsigsten Eisensalze (Fe_2Cl_6 oder Fe_2Cl_4) erzeugen Farbstoffe. Beim Versetzen einer siedend heifsen Lösung von Rhodaninsäure mit 5 Thl. Eisenchlorid entsteht zunächst ein brauner Niederschlag, der sich bald unter Gasentwicklung (hauptsächlich CSO) schön braunroth färbt. Aus diesem Niederschlage läfst sich durch Ausziehen mit Alkohol (90 procentig), Abdestilliren des Lösungsmittels, Extrahiren mit verdünntem Alkohol und Fällen mit Salzsäure das *Rhodaninroth*, $C_9H_5N_3S_5O_3$, als ein braunrothes Pulver gewinnen, das beim Reiben grünen metallischen Glanz annimmt. Es ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether, leicht in Alkalien, die Lösungen besitzen eine prächtig rothe der Orseille ähnliche Farbe. Mit Metallsalzen entstehen amorphe braune Niederschläge. Aus dem Rückstande, der nach dem Behandeln des Rohproductes mit Alkohol bleibt, kann durch

wiederholtes Auskochen mit Alkohol, Lösen des Rückstandes in NH_3 und Fällen mit Säure ein *violetter Farbstoff* erhalten werden, welcher ebenso wie das Rhodaninroth direct Seide und Wolle anfärbt. Alkoholische Lösungen desselben färben Baumwolle blau. — Ammoniakalische Rhodaninsäurelösung giebt beim Erwärmen mit Chloralhydrat Chloroform, während eine gelbbraune Lösung entsteht, aus der direct auf der Faser mit Säure ein brauner Niederschlag hervorgerufen wird. — Bei der Einwirkung freier *Sulfocyansäure* (aus 250 g Rhodanammonium) auf Chloressigsäure (30 g) entsteht neben wenig Rhodaninsäure hauptsächlich *Carbaminsulfoessigsäure* (5 g) $NH_2 . COS . CH_2 . COOH$. ($CNSH + CH_2ClCOOH + H_2O = C_3H_5NSO_3 + HCl$). — Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether und reagirt sauer. Bei 143° schmilzt sie und erfährt dabei eine Zersetzung in Cyansäure und Sulfoglycolsäure (1), welche auch beim Behandeln der Lösungen der Säure mit Blei- oder Silbersalzen erfolgt.

J. H. Jäger (2) studirte die Einwirkung der *Monochloressigsäure* auf die *Rhodansalze* von *Anilin* und *Toluidin.* Die Anwendung von Rhodananilin oder einem Gemenge aus einem Rhodansalze mit Anilin (resp. Toluidin) führte zu denselben Resultaten. Die beste Ausbeute an dem neuen Körper wird erzielt, wenn 1 einem Mol. entsprechender Theil der Base in 2 Thl. absolutem Alkohol gelöst mit 1 Mol. Rhodanammonium und 1 Mol. Monochloressigsäure auf dem Wasserbade erhitzt wird. Nach einiger Zeit beginnt eine lebhafte Reaction unter Gasentwicklung und es scheiden sich Krystalle ab, deren Menge beim Erkalten zunimmt. Sie wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und Auskochen mit Aether gereinigt. Der Körper, dessen Zusammensetzung $C_9H_{10}N_2SO_2$ gefunden wurde, ist wahrscheinlich :

$$\textit{Phenylcarbodiimidosulfoessigsäure}\quad \begin{array}{l} C_6H_5NH \\ \quad | \\ NH{=}C{-}S \\ \quad / \\ COOH . CH_2 . \end{array}$$

(1) Carius, JB. f. 1862, 293. — (2) J. pr. Chem. [2] 16, 17.

Er löst sich leicht in heifsem Wasser und Alkohol und Essigsäure, schwer in Aether und krystallisirt in abgeplatteten bei 148 bis 152° schmelzenden Säulen, wie es scheint, des rhombischen Systems. Die wässerige Lösung reagirt sauer, ein Salz konnte ebensowenig, wie eine Aethylverbindung erhalten werden. Eisensalze färben die Lösung tief gelb, Alkalien und Säuren bringen beim längeren Kochen Zersetzung hervor. — Schwefelsäure (20 Proc.) lieferte beim mehrstündigen Erhitzen Phenylharnstoff und Sulfoglycolsäure :

$$C_9H_{10}N_2SO_2 + H_2O = C_7H_8N_2O + CH_2HSCO_2H.$$

Paratoluidin lieferte mit Monochloressigsäure und Rhodanammonium die sich der aus Anilin entstehenden ganz anolog verhaltende, bei 176 bis 182° schmelzende *p-Toluylcarbodiimidosulfoessigsäure*, $C_{10}H_{12}N_2SO_2$, welche durch Schwefelsäure in Sulfoglycolsäure und *Toluylharnstoff* (Schmelzpunkt = 182°) zerlegt wird.

R. W. Atkinson (1) stellte zwei neue Silbersalze der *Persulfocyansäure* dar $Ag_2C_2N_2S_3$ und $AgHC_2N_2S_3$. Er macht auf die Aehnlichkeit der von L. Glutz (2) für die Säure vorgeschlagenen Formel

```
NH
 | \CS
CS  |
 |   S
NH /
```

mit derjenigen der Parabansäure

```
NH
 | \CO
CO  |
 |  CO
NH /
```

aufmerksam.

Nach E. Schmidt (3) bildet sich aus *myronsaurem* Kalium (4) durch Zersetzung mittelst Myrosinlösung neben *Allylsenföl* auch *Rhodanallyl* in geringer Menge. Das erstere kann aus

(1) Chem. Soc. J. 1877, **2**, 254; Ber. 1877, 1604 (Corresp.). — (2) JB. f. 1870, 412. — (3) Ber. 1877, 187; Arch. Pharm. [3] **11**, 39. — (4) JB. f. 1863, 495.

letzterem sich nicht gebildet haben, da der Versuch bei 0° ausgeführt wurde (1).

S. Losanitch (2) erhielt beim Behandeln von *Phenylsenföl* mit *Glycerin* und *Kalilauge* einen weifsen blättrig-krystallinischen Körper, der bei 148,5° schmolz und sich in Alkohol sehr leicht, in Wasser nicht löste.

R. J. Frishwell und A. J. Greenaway (3) haben von Neuem *Thalliumplatincyanid* aus Platincyanwasserstoffsäure und Thalliumcarbonat dargestellt und die Angabe Frishwells (4) bestätigt, dafs der Körper $PtTl_2Cy_6$ farblos ist. Von dem von Carstanjen (5) erhaltenen rothen Salz $PtCy_2Tl$ nehmen Sie an, dafs es die Doppelverbindung Tl_2Pt, $Cy_4Tl_2CO_3$ sei.

Nach P. Miquel (6) erhält man das *Siliciumrhodanat* (7) leicht nach folgender Methode aus Chlorsilicium und Bleirhodanat. Man erhitzt die Substanzen im Paraffinbade bis 140°, wodurch sich allmählich eine flüssige Schicht aus Siliciumrhodanat bildet, welche man in dem Gefäfse, nachdem es verschlossen, erkalten läfst. Hat man bei der Operation ein hohes Gefäfs verwendet, so läfst sich die erwähnte Schicht zum gröfsten Theil rein ablösen. Der Rest des Sulfocyanats wird vom Chlorblei durch Destillation getrennt. Das reine Rhodansilicium schmilzt bei 137°.

C. G. Lindbom (8) hat einige *Cyanverbindungen des Goldes* genauer untersucht und neue dargestellt. *Aurocyankalium*, KCy . AuCy (nach Himly's Methode) enthält kein Wasser. *Auricyankalium* KCy . $AuCy_3$ + $1^1/_2$ H_2O bildet sich ausschliefslich, wenn das angewandte Goldchlorid völlig neutral ist. Bei freier Säure bildet sich Knallgold und hieraus Aurosalz. *Jodauricyankalium* KCy . $AuCyJ_2$ hält 1 Mol., *Bromauricyankalium* KCy . $AuCyBr_2$ 3 Mol. H_2O, *Chlorauricyankalium* KCy . $AuCyCl_2$ + H_2O wird leicht aus dem Jodsalz mit Chlor erhalten. Aus *Auricyannatrium* NaCy . AuCy ist das *Jodauricyannatrium* kaum

(1) JB. f. 1875, 241. — (2) Ber. 1877, 691. — (3) Ber. 1877, 1604, 1858; Chem. Soc. J. 1877, [illegible], 251. — (4) JB. f. 1871, 317. — (5) JB. f. 1867, 281. — (6) Bull. soc. chim. [2] [illegible], 103. — (7) JB. f. 1876, 319. — (8) Ber. 1877, 1725.

rein zu erhalten, *Bromauricyannatrium* NaCy, $AuCyBr_2 + H_2O$ entsteht direct mit Brom. — *Aurocyanammonium* verliert schon bei 100°, vollständig bei 150° Cyanammonium. *Aurocyanbaryum* $BaCy_2 . (AuCy)_2 + 2 H_2O$, *Jodauricyanbaryum* $BaCy_2 . Au_2J_4Cy_2$ und *Bromauricyanbaryum* $BaCy_2 . Au_2Br_4Cy_2$ krystallisiren mit $10 H_2O$, *Chlorauricyanbaryum* $BaCy_2Au_2Cl_4Cy_2$ mit $8 H_2O$. — *Aurocyanstrontium* $SrCy_2 . (AuCy)_2 + 3 H_2O$; *Jod-*, *Brom-*, *Chlor-Auricyanstrontium* mit resp. 10, 7 bis 10 und $8 H_2O$; *Aurocyancalcium* $CaCy_2 . (AuCy)_2 + 3 H_2O$; *Jod-*, *Brom-*, *Auricyancalcium* je mit $10 H_2O$. — *Aurocyancadmium* ist wasserfrei, *Bromauricyancadmium* $CdCy_2 . Au_2Br_4Cy_2 + 6 H_2O$. *Aurocyanzink* ist wasserfrei, *Brom-* und *Chlorauricyanzink* mit 8 und $7 H_2O$; *Aurocyankobalt-Auricyankobalt* $CoCy_4Au_2Cy_4 + 9 H_2O$. *Jod-* und *Brom-Auricyankobalt* mit 10 und $9 H_2O$. — Die beiden Wasserstoffsäuren CyH : AuCy und $CyH . AuCy_3 + 1^1/_2 H_2O$ ließen sich wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht genügend rein erhalten. Durch Reactionen wurde festgestellt, daſs Himly's *Goldcyanid* $Au_2Cy_6 + 6 H_2O$, wie schon Gmelin bemerkt, Auricyanwasserstoffsäure enthielt.

Nitrile, Cyanamid und Verwandtes.

A. Pinner und Fr. Klein (1) erhielten *salzsauren Amidochlorbenzylisobutyläther* $C_6H_5CCl(NH_2) . O . C_4H_9$, HCl durch Einleiten trockner Chlorwasserstoffsäure in ein gut gekühltes Gemisch gleicher Moleküle *Benzonitril* und *Isobutylalkohol*; im Verlauf von ein bis zwei Tagen ist die Flüssigkeit, welche zwei Moleküle Chlorwasserstoff absorbirt hat, in einen Krystallkuchen verwandelt, der aus obiger Verbindung besteht. An feuchter Luft zersetzen sich die glänzenden und zum Theil groſsen und gut ausgebildeten Krystalle in Salmiak und *Benzoë-*

(1) Ber. 1877, 1889.

säureäther (1). Beim Trocknen über Natronhydrat gehen sie unter Verlust eines Moleküls Chlorwasserstoff in *salzsauren Benzimidoisobutyläther* $C_6H_5C(NH) . O . C_4H_9$, HCl über (2). Diese Verbindung löst sich leicht in warmem Alkohol und, wie es scheint unter langsamer Zersetzung, in Wasser; in Benzol ist sie schwer, in Aether gar nicht löslich. Sie schmilzt bei 135° unter Spaltung in *Isobutylchlorid* und *Benzamid*, gleichzeitig entweichen geringe Mengen von Salzsäure. Von conc. Natronlauge wird der Imidoäther in der Kälte langsam, schneller in der Wärme zersetzt. Sein *Chloroplatinat* $(C_{11}H_{16}ClNO)_2PtCl_4$ besteht aus gelben, in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslichen Prismen, aus deren Mutterlauge sich nach einiger Zeit lange Prismen ausscheiden, die sich allmählich in Platinsalmiak verwandeln. — Durch alkoholisches *Ammoniak* wird der salzsaure Benzimidoisobutyläther theils in *salzsaures Benzamidin* (Benzamimid) (3) $C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$, HCl, theils in *Benzimidoisobutyläther* übergeführt. Erstere Verbindung, welche vorwiegend entsteht, wenn bei der Reaction Temperaturerhöhung nicht vermieden wurde, ist in Aether unlöslich und krystallisirt aus Alkohol in glänzenden platten Säulen; mit Platinchlorid giebt sie ein in dicken rothen Prismen krystallisirendes *Chloroplatinat* $(C_7H_9N_2Cl)_2PtCl_4$. Durch Ammoniak wird aus dem Chlorhydrat selbst bei 100° die Base nicht in Freiheit gesetzt; wohl aber scheint dies durch conc. Natronlauge bewirkt zu werden. — *Benzimidoisobutyläther* $C_6H_5C(NH) . O . C_4H_9$ ist ein in Aether lösliches, nicht unzersetzt destillirbares Oel; mit Salzsäure und mit Platinchlorid und Salzsäure liefert dieser Aether die oben beschriebenen Salze. — Neben diesen beiden Verbindungen entsteht bei besprochener Reaction in geringer Menge ein bei 230° schmelzender Körper, welcher in Nadeln krystallisirt und sich in Alkohol schwer löst. — Lösungen von *Acetonitril* resp.

(1) JB. f. 1876, 741. — (2) Verbindungen der Formel $R . C\begin{smallmatrix}\diagup (NH) \\ \diagdown O \diagup\end{smallmatrix} R'$ nennen Pinner und Klein *Imidoäther*. — (3) JB. f. 1876, 791.

Benzonitril (1 Mol.) in Wasser (1 Mol.) absorbiren Chlorwasserstoff unter Bildung von Krystallen der Formel CH_3CN, H_2O, HCl resp. C_6H_5CN, H_2O, HCl. Die Acetonitrilverbindung entsteht auch, wenn *Acetamid* mit *Salzsäure* gesättigt wird (1); durch längeres Stehen über Natronhydrat geht sie in das Strecker'sche *salzsaure Acetamid* (2) über. — Die Benzonitrilverbindung krystallisirt in klaren rechtwinkeligen Prismen. — *Benzonitril* und *Salzsäure*, das erstere in Aether oder abs. Alkohol gelöst, vereinigen sich nur schwer; das entstandene *Benzamidchlorid* (3) giebt mit Platinchlorid ein sehr unbeständiges, in Aether und Benzol nicht lösliches *Platinsalz*.

K. Schelnberg (4) zieht aus Versuchen zur *Darstellung aromatischer Nitrile* folgende Schlüsse: 1) aromatische Halogenkohlenwasserstoffe reagiren direct mit Cyanmetallen; 2) aus Kohlenwasserstoffen und Cyangas lassen sich durch directe Substitution Nitrile erhalten; 3) Nitrile lassen sich aus Halogencyanüren und Kohlenwasserstoffen nicht darstellen; bei dieser Reaction entstehen nur Halogenkohlenwasserstoffe neben Blausäure. — Schelnberg leitete die Dämpfe der zu prüfenden Halogenverbindungen in langsamem Strom über ein mäfsig glühendes Gemenge von wasserfreiem feinpulverigem *Ferrocyankalium* und soviel Quarzsand, dafs ein Niederschmelzen nicht stattfinden konnte. So wurde aus *Chlorbenzol* und *Brombenzol Benzonitril* (bei stärkerer Hitze und vorzüglich wenn ein Flintenlauf an Stelle eines Glasrohrs benutzt wurde, entstanden Cyanammonium und Benzol unter Abscheidung von Kohle), aus *Dibrombenzol* neben dem Nitril der Terephtalsäure etwas Benzonitril erhalten; ein Gemenge von *Ortho-* und *Parachlortoluol* lieferte *Toluníitrile*, aus denen Er *Ortho-* resp. *Paratoluylsäure* darstellte (5); *Bromnaphtalin* gab bei höherer Temperatur *α-Cyannaphtalin*. Die Ausbeute an Nitril war nur im letzten Falle eine ergiebige; die geringste war sie bei Anwendung der

(1) In wässeriger Lösung? — (2) JB. f. 1857, 341. — (3) JB. f. 1876, 791. — (4) Ber. 1877, 746. — (5) JB. f. 1878, 624.

Toluolverbindungen. — Ferner erhitzte Schelnberg Halogenverbindungen mit überschüssigem Cyanmetall im geschlossenen Rohr auf 300 bis 400°. Es entstanden als Nebenproducte meistens etwas Ammoniak, Blausäure und in manchen Fällen Cyangas. Das Reactionsproduct wurde mit Aether ausgezogen und das Nitril durch Destillation erhalten oder durch Verseifung in die betreffende Säure übergeführt. *Blutlaugensalz* und *Chlor-* resp. *Brombenzol* wirken nur langsam aufeinander ein; nach 10stündigem Erhitzen hatten sich 20 bis 22 Proc. der theoretischen Menge Benzonitril gebildet. Krystallisirtes *Bromtoluol* wird nur sehr schwer von Blutlaugensalz angegriffen; *Brombenzol* und *Cyankalium* lieferten eine geringere Ausbeute an Nitril als Brombenzol und Ferrocyankalium. *Chlorbenzol* und *Cyanblei* gaben nur wenig Benzonitril (6,5 Proc. der Theorie); ähnliche Ausbeute erhielt Schelnberg mit *Brombenzol,* eine noch schlechtere mit *Parabromtoluol* und mit *Bromnaphtalin.* Wie Cyanblei wirkte auch *Cyansilber* (behufs feinerer Vertheilung mit Kochsalz vermischt) auf die angeführten Halogenkohlenwasserstoffe. Durch 10stündiges Erhitzen von *Jodbenzol* und Cyansilber wurden 26,8 Proc. der theoretischen Ausbeute an Benzoësäure erhalten; *Parajodtoluol* wird weniger angegriffen; das *Orthojodtoluol* verhält sich dem Jodbenzol ähnlicher; die so erhaltene *Orthotoluylsäure* schmolz bei 99°. Aus *Jodnaphtalin,* durch Einwirkung von Jod in Schwefelkohlenstoff auf Quecksilberdinaphtyl erhalten, bildeten sich beim Erhitzen mit Cyansilber auf 350° reichliche Mengen von *α-Naphtonitril*; die daraus erhaltene *α-Naphtoësäure* zeigte auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 142° bis 143° (1). — Beim Erhitzen von *Benzol, Toluol* und *Naphtalin* mit Cyanquecksilber auf 300 bis 400° entstanden geringe Mengen der betreffenden Nitrile (als Benzoësäure, Toluylsäure und α-Naphtoësäure nachgewiesen). — Leitet man *Benzoldampf* mit zweckmäſsig überschüssigem *Cyangas* langsam

(1) Durch Erhitzen mit weingeistiger *Kalilauge* auf 150° wird *Jodnaphtalin* sehr leicht in Naphtalin verwandelt; am Rückfluſskühler mit alkoholischem Kali erhitzt, wird es nicht angegriffen.

durch eine schwach rothglühende mit Bimsstein beschickte Röhre, so entstehen neben Blausäure reichliche Mengen von Benzonitril und geringe von Terephtalsäurenitril; aufserdem hatte sich etwas *Diphenyl* und wohl auch *Metadicyanbenzol* gebildet. Aus *Naphtalin* wurden auf ähnliche Weise reichliche Quantitäten von *α-Cyannaphtalin* erhalten; die daraus dargestellte *α*-Naphtoësäure schmolz bei 160°. — *Benzol* und *Bromcyan* setzen sich bei 5 bis 6stündigem Erhitzen auf 220° bis 240° zum Theil in Blausäure und *Brombenzol* um, zum Theil entstehen schmierige Massen; analog verhalten sich *Naphtalin* und *Bromcyan*, es entstand hier bei 276° siedendes Bromnaphtalin. — *Dimethylanilin* und *Jodcyan* wirken bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentbindung und Blausäureentwicklung aufeinander; es bildete sich das bei 79° schmelzende *Monojodimethylanilin* (dieser Bericht: aromatische Kohlenwasserstoffe).

Nach H. Beckurts und R. Otto (1) ist das feste, bei 73°,5 schmelzende *Dichlorpropionitril* (2) eine polymere Modification des flüssigen, da es beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, neben wenig Salzsäure und geringen Mengen humusartiger Körper, *α-Dichlorpropionsäure* (Siedepunkt 185 bis 190°), beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure den entsprechenden *Äthyläther* liefert (3). Mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr erwärmt, bildet sich aus dem Nitril *α-Dichlorpropionsäureamid* (Schmelzpunkt 115 bis 116°) (3). Das feste Dichlorpropionitril entsteht vorzüglich, wenn Chlor bei niederer Temperatur auf Propionitril einwirkt und auch, allerdings nur in geringer Menge, neben verschiedenen braungefärbten amorphen Körpern, wenn die flüssige Modification längere Zeit am Rückflufskühler mit Kalium, Natrium oder Natriumamalgam gekocht wird. Bei dieser Reaction bilden sich aufserdem Chlor- und Cyanmetalle. Auch beim Aufbewahren in nicht völlig schliefsenden Gefäfsen geht die flüssige Modification nach und nach unter Abspaltung reichlicher Mengen Salzsäure in die feste über.

(1) Ber. 1877, 268, 2040. — (2) JB. f. 1860, 400; f. 1876, 741. — (3) JB. f. 1876, 523.

Beckurts und Otto vermuthen, die letztere sei ein Derivat des *Kyanäthin* (1).

Nach A. W. Hofmann (2) vereinigen sich *Isocyanphenyl* und trockner *Schwefelwasserstoff* nach und nach zu *Thioformanilid*. Dieselbe Verbindung, $HCSNHC_6H_5$, entsteht auch neben reichlichen Mengen von *Methenyldiphenyldiamin* (3), wenn man zu einer wieder erkalteten, alkoholischen Lösung von Anilin (1 Mol.) Chloroform (1 Mol.) und Kalihydrat (3 Mol.) stark gesättigtes alkoholisches Kaliumsulfhydrat fügt. Nach einigen Stunden versetzt man mit Wasser und behandelt das dadurch ausfallende goldgelbe Oel (Thioformanilid, Methenyldiphenyldiamin, Isocyanphenyl, Anilin, Chloroform) mit Chlorwasserstoffsäure. Nachdem das Chloroform an der Luft verdampft ist, krystallisirt man die nun krystallinisch gewordene Masse, vereinigt mit den aus der Mutterlauge des Oels nach Uebersättigen mit Salzsäure erhaltenen Krystallen, möglichst schnell aus siedendem Wasser um. Beim Erkalten scheidet sich aus der filtrirten Flüssigkeit Thioformanilid in zarten Blättchen aus; die Mutterlauge enthält das Methenyldiphenyldiaminchlorhydrat. Zur Reinigung wird Thioformanilid in siedendem Alkohol gelöst und die filtirirte Lösung bis zur beginnenden Trübung mit heifsem Wasser versetzt. Beim Erkalten setzt sich das Thiamid in langen weifsen Nadeln ab, die bei 137,5° unter Zersetzung in Isocyanphenyl und Schwefelwasserstoff schmelzen. Seine Lösungen schmecken intensiv bitter. Es löst sich in kalter Kalilauge ohne Veränderung; aus dieser Lösung wird es durch Säuren wieder abgeschieden; von heifser Kalilauge wird es in Ameisensäure, Anilin und Schwefelwasserstoff zerlegt.

H. Hübner und C. Bärthlein (4) erhielten *Orthonitrobenzonitril* durch Erhitzen von *Orthonitrobenzamid* (Schmelzpunkt 174°) mit Phosphorsäureanhydrid auf 180°. Das Nitril bildet in Alkohol und kochendem Wasser leicht lösliche Nadeln, welche bei 109° schmelzen.

(1) JB. f. 1847 u. 1848, 650. — (2) Ber. 1877, 1095; Berl. Acad. Ber. 1877, 389. — (3) JB. f. 1858, 343, 354. — (4) Ber. 1877, 1712.

C. Haushofer (1) bestimmte die Krystallform eines von H. Schäuffelen dargestellten *Diimidoanisnitrils* $C_{26}H_{26}O_8N_2$. Die Verbindung krystallisirt monosymmetrisch; a : b : c = 1,8883 : 1 : 2,4736; β = 77°15′. Combinationen (001) 0 P; (111) — P; (011) P∞; (110) ∞P; (201) — 2 P∞; (100) ∞P∞; (210) ∞P2. Winkel : (111) : (001) = 64°43′; (111) : (110) = 19°14′; (201) : (001) = 58°18′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 106°6′; (011) : (01$\bar{1}$) = 45°2′.

Nach E. Drechsel (2) bildet sich *Cyanamid* beim Zusammenschmelzen von *Natriumamid* (3) mit *Natriumcyanat* und in Folge dessen auch bei Einwirkung von *Kohlensäure* auf *Natriumamid* : I) $NaNH_2 + CO_2 = NH_2COONa$. II) $NH_2CO_2Na = NCONa + H_2O$. III) $NCONa + NaNH_2 = Na_2CN_2 + H_2O$. *Cyansaurer Kalk* (durch Erhitzen von Chlorcalcium und Natriumcyanat), *Baryt, cyansaures Thalliumoxydul* und nach Drechsel auch die meisten der übrigen Metallcyanate zersetzen sich beim Erhitzen in die entsprechenden Cyamide und Kohlensäure, z. B. $(NCO)_2Ca = CaCN_2 + CO_2$. Durch Wasser werden diese Cyamide, welche eine grofse Beständigkeit in der Hitze zeigen, in Monocyamide und die entsprechenden Metalloxydhydrate zersetzt, z. B. : $2 CaCN_2 + 2 H_2O = Ca(HCN_2)_2 + Ca(OH)_2$. — Die Ausbeute an Cyanamid beim Schmelzen von Chlorcalcium mit Kaliumcyanat ist eine recht beträchtliche. — Wässeriges Cyanamid löst Kalkmilch auf unter Bildung von $Ca(HCN_2)_2$.

M. Fileti und R. Schiff (4) erhielten *Diäthylcyanamid* durch Erwärmen von *Jodäthyl* und *Disilbercyanamid* auf dem Wasserbade. Es siedete bei 186°; mit concentrirter Salzsäure digerirt zerfällt es in Ammoniak und *Diäthylamin*. Demnach kommt dem Diäthylcyanamid folgende Constitution zu : $(CN.N : (C_2H_5)_2$. — *Chloral* (1 Mol.) und *Cyanamid* (1 Mol.) vereinigen sich unter Erwärmung zu einem farblosen Syrup, der auf sie-

(1) Zeitschr. Kryst. **2**, 98. — (2) J. pr. Chem. [2] **16**, 201. — (3) Ist von der Darstellung her immer mit geringen Spuren von Cyanamid verunreinigt, die ihre Entstehung einem kaum zu entfernenden Kohlensäuregehalt des Ammoniaks verdanken. — (4) Ber. 1877, 425.

dendem Wasserbad unter wohl 20facher Volumvergrößerung sich zu einer faserigen, gelblichweißen Substanz, *Chloralcyanamid* umwandelt, welcher Fileti und Schiff die Molekularformel $3[CCl_3CHO, CN . NH_2]$ geben. Sie löst sich in Alkohol, Aether und Chloroform; beim Verdunsten dieser Lösungen bleibt ein erhärtendes Harz zurück. In der ätherischen Lösung entsteht auf Zusatz von Aether eine bald verschwindende Fällung. Das Chloralcyanamid bräunt sich bei ca. 210° unter Zersetzung.

Tscherniak (1) erhielt *Dibromäthylcarbylamin* ($CNC_2H_5Br_2$) durch Mischung der abgekühlten Lösungen in Schwefelkohlenstoff von *Brom* (1 Mol.) und *Aethylcarbylamin* (1 Mol.) und Abdampfen des Lösungsmittels erst auf dem Wasserbad, dann im Vacuum. Das Bromid ist ein schweres farbloses Oel schwachen Isonitrilgeruchs, nicht destillirbar bei gewöhnlichem Druck, und an feuchter Luft unter Bildung eines Gases sich zersetzend, welches wohl aus *Kohlenoxybromid* besteht.

Nach O. Landgrebe (2) erstarrt eine ätherische Lösung von *Ditolylguanidin* beim Einleiten von *Cyan* zu einem Brei langer Nadeln, welche aus *Dicyanditolylguanidin* $C_{17}H_{17}N_5$ bestehen. Sie sind in Wasser schwer, leichter in Aether und Alkohol löslich; letztere Lösung zersetzt sich schon gegen 50° unter Braunfärbung. Aus Aether erhält man die Verbindung in gut ausgebildeten, wasserhellen Prismen, welche bei 70 bis 80° anfangen sich zu zersetzen und die bei 150° zu einem braunen Harz verwandelt sind. Ihre alkoholische Lösung giebt mit *Silbernitrat* und mit *Quecksilberchlorid* weiße Niederschläge. Gegen Säuren verhält sich Dicyanditolylguanidin ganz wie die entsprechende Phenylverbindung (3). — *Ditolyloxalylguanidin* $C_{17}H_{15}N_3O_2$ (die Kohlenstoffbestimmungen sind ca. 1% zu hoch ausgefallen) krystallisirt aus heißem Alkohol in farblosen, manchmal rosettenartig geordneten Nädelchen vom Schmelzpunkt 188,5°. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol

(1) Compt. rend. 85, 711. — (2) Ber. 1877, 1587. — (3) JB. f. 1849, 362.

und Aether; durch Säuren und durch Alkalien wird es in Oxalsäure und Ditolylguanidin zerlegt. — *Ditolylparabansäure* $C_{17}H_{14}N_2O_3$ bildet sich am leichtesten aus der Oxalylverbindung, doch entsteht sie immer neben harzigen Producten. Sie bildet perlmutterglänzende, bei 144° schmelzende Blättchen, welche sich leicht in Benzol und Alkohol, schwer in Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig lösen. Auch diese Verbindung verhält sich gegen Säuren und Alkalien wie die entsprechende der Phenylreihe. — *Ditolyloxalylguanidin* und *Anilin* vereinigen sich beim Erhitzen unter Ammoniakentwicklung zu einer *Base*, deren *Chlorhydrat* $C_{28}H_{19}N_3O_2$, HCl aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt. — *β-Dicyantriphenylguanidinchlorhydrat* (1) $C_{21}H_{17}N_5HCl + 3 H_2O$ wird erhalten, wenn gemischte Lösungen von *Dicyandiphenylguanidin* und *Anilinchlorhydrat* erhitzt und der auf Zusatz von Wasser sich ausscheidende Niederschlag mehrmals aus heifsem Alkohol umkrystallisirt wird. Es bildet gelbbraune Nädelchen, die bei 140° unter Verlust von Krystallwasser sich roth färben und bei 250° sich zersetzen. Die *freie Base*, $C_{21}H_{17}N_5 + {}^1/_2 H_2O$ läfst sich durch Auflösen des Chlorhydrats in heifsem, ammoniakhaltigem Alkohol darstellen. Auf Zusatz von Wasser scheidet sie sich aus der einige Zeit erhitzten Lösung als amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie in dunkelbraunen, violett schillernden Nadeln, die bei 120° Krystallwasser verlieren und bei 172,5° schmelzen. *Dicyantriphenylguanidin* ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Die *Salze* krystallisiren gut; das *Chloroplatinat* besteht aus gelben, in Alkohol leicht löslichen Nadeln. Durch längeres Erhitzen mit überschüssiger alkoholischer Salzsäure geht dieses Guanidin in *Diphenylparabansäure* über. Die Base ist wohl identisch mit der durch Einwirkung von Cyan auf Anilin entstehenden (2). — Landgrebe giebt den Cyanguanidinen folgende Formel :

(1) Ueber die α-Verbindung siehe JB. f. 1870, 758. — (2) JB. f. 1870, 762.

$$C(NH)\begin{matrix} \diagup N(R)-C(NH) \\ | \\ \diagdown N(R)-C(NH). \end{matrix}$$

Da nach W. Weith (1) *Carbotriphenyltriamin* (2) durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure auf 190 bis 195° in Kohlensäure und Anilin und ebenso durch Kalilauge bei 250° gespalten wird, und ferner, weil es beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, ohne die Diphenylaminreaction zu zeigen, in Kohlensäure und Sulfanilsäure, bei der trocknen Destillation in Anilin, Blausäure, Ammoniak, Diphenylamin und *Benzonitril* sich verwandelt, so kommt ihm eine der beiden folgenden Formeln zu :

$$C(NC_6H_5)(NHC_6H_5)_2 \quad \text{oder} \quad C_6H_4(NH_2).C{\equiv}(NC_6H_5)(NHC_6H_5)$$

und für das α-Triphenylguanidin (3) wird die von Weith früher (4) vorgeschlagene Formel wahrscheinlicher. Die beiden isomeren Verbindungen in einander überzuführen mifslang.

Eine Arbeit von A. W. Hofmann (5) über das *Tetraphenylmelamin* wurde schon früher (6) mitgetheilt, ebenso eine Arbeit (7) Desselben über *Xylidine* (8).

Nach C. Bodewig (9) krystallisirt *Hydrocyancarbodiphenylimid*

$$\begin{matrix} C_6H_5N\diagdown & \diagup CN \\ | & C \\ C_6H_5N\diagup & \diagdown CN, \end{matrix}$$

welches Laubenheimer und Göring aus *Diphenylthioharnstoff* und *Quecksilbercyanid* erhalten haben und dessen Schmelzpunkt bei 137° liegt, monosymmetrisch. a : b : c = 0,4741 : 1 : 0,2611. β = 59°49′. Beobachtete Formen : (110) ∞P, (010) ∞P∞, (011) P∞, ($\bar{1}$11) P; berechnet: (011) ($\bar{1}$10) 111°44′; ($\bar{1}$11) (010) 75°23′; (011) ($\bar{1}$11) 32°22′; (011) ($\bar{1}\bar{1}$1) 42°49′; ($\bar{1}$11) ($\bar{1}$10) 81°43′. Spaltbarkeit nach (010) vollkommen, nach (110) deutlich. Doppelbrechung positiv.

(1) Ber. 1877, 358, 402 (Corresp.). — (2) JB. f. 1858, 351. — (3) JB. f. 1875, 724. — (4) JB. f. 1876, 751. — (5) Berl. Acad. Ber. 1877, 403. — (6) JB. f. 1874, 828. — (7) Berl. Acad. Ber. 1877, 47. — (8) JB. f. 1876, 706. — (9) Zeitschr. Kryst. 1, 598.

Harnstoffe, Sulfoharnstoffe und Verwandtes.

E. Schmidt (1) erhielt durch Einleiten von *Kohlenoxysulfid* (2) in starke wässerige Ammoniakflüssigkeit *Harnstoff* neben kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium. Bei 0° bildet sich nur *oxysulfocarbaminsaures Ammoniak*, welches beim Aufbewahren oder Erwärmen der Lösung in angedeuteter Weise sich zersetzt; durch Schütteln der frisch bereiteten Lösung mit feuchtem Bleihydroxyd oder Bleiweifs erhält man neben Schwefelblei fast nur Harnstoff (3).

Weith (4) fand, dafs bei Einwirkung von *Phosphorchlorür* auf *Harnstoff* neben Phosphamidverbindungen *Biuret* und eine amorphe Masse, vielleicht ein *Triuret* $C_3N_4H_6O_3$ entstehen. *Monophenylharnstoff* giebt bei derselben Reaction *Phosphanilid* und *Monophenylbiuret*, eine in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz von grofsem Krystallisationsvermögen, welche beim Kochen mit Anilin unter Ammoniakentwicklung in einen schön krystallisirenden Körper, vermuthlich *Diphenylbiuret* übergeht.

Nach R. Biedermann (5) entsteht beim Zusammenschmelzen von *Harnstoff* mit *Phtalsäureanhydrid* neben Kohlensäure und Ammoniak *Phtalimid*, welches bei 228 bis 229° schmilzt. Dieselbe Verbindung wird unter Phosgengasentwicklung aus *Harnstoff* und *Phtalylchlorid* erhalten und wenn man die Verbindung, die beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Phtalsäureanhydrid und Harnstoff sich bildet und die schon unter Wasser schmilzt, stärker erhitzt.

S. Losanitch (6) erhielt bei der Oxydation von *Thiocarbanilid* mit Salpetersäure *Tetranitrocarbanilid* $CO[NHC_6H_3(NO_2)_2]_2$, eine in Wasser nicht, in Alkohol und Aether schwer lösliche Verbindung, welche aus heifser Salpetersäure in gelben Nadeln krystallisirt. Sie schmilzt über 200°; mit Alkalien giebt sie rothe Salze, aus denen sie durch Säuren wieder abgeschieden

(1) Ber. 1877, 191. — (2) JB. f. 1867, 155. — (3) JB. f. 1868, 160; f. 1873, 774. — (4) Ber. 1877, 1743 (Corresp.). — (5) Ber. 1877, 1166. — (6) Ber. 1877, 690.

wird. Dieselbe Substanz entsteht bei der Oxydation von *Dinitrothiocarbanilid* [aus Nitranilin und Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart alkoholischer Kalilauge dargestellt(1)], von *Carbanilid* und von *Triphenylguanidin* mit Salpetersäure. *Phenylxanthogenamid* liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure *Dinitrophenyläthylurethan*

$$CO\begin{cases}NH \,.\, C_6H_3(NO_2)_2 \\ O \,.\, C_2H_5\end{cases},$$

welches weifse Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 210° bildet, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist und in weifsen glänzenden Blättchen sublimirt.

A. Fleischer und G. Nemes (2) haben das durch Einwirkung von *Salpetersäure* auf *Carbanilid* entstandene Nitroproduct (3), welches durch öfteres Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Salpetersäure und Eisessig in gröfseren Krystallen erhalten werden kann, mit Zinn und concentrirter Salzsäure reducirt und so *Zinnchlorürdiamidodiphenylharnstoff* $CO(NHC_6H_4NH_2)_2$ 2 HCl, $SnCl_2$ und daraus durch Schwefelwasserstoff *Diamidodiphenylharnstoff* selbst dargestellt. Letzterer ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem und in Alkohol leicht löslich; aus Alkohol krystallisirt er in sublimirbaren Blättchen. Neben obigem Zinndoppelsalz entsteht auch *salzsaures Paraphenylendiamin*, welches in Wasser leichter löslich ist als jenes. Die Nitroverbindung scheint wesentlich *Dinitrocarbanilid* gewesen zu sein (3).

H. Schiff (4) stellte *Acetylenharnstoff* $C_4H_6N_4O_2$ aus *Glyoxal* und *Harnstoff* dar. Derselbe krystallisirt in langen weifsen Nadeln, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur wenig löslich sind; 1000 Thl. Wasser von 15° lösen 3 Thl.; in kochendem Wasser ist die Verbindung viel löslicher. Mit *Platinchlorid* giebt die kochend gesättigte, mit Salzsäure versetzte wässerige Lösung keinen Niederschlag; *Mercurinitrat* erzeugt einen weifsen flockigen Niederschlag. Die Lösung vermag durch

(1) JB. f. 1873, 775. — (2) Ber. 1877, 1295. — (3) JB. f. 1876, 760. — (4) Ann. Chem. **189**, 157; Ber. 1877, 890 (Corresp.); Gazz. chim. ital. **7**, 351.

Kali gefälltes Kupferoxydhydrat nicht aufzulösen. Mit kalt gesättigtem Barytwasser am Rückflufskühler gekocht, wird Acetylenharnstoff nicht zersetzt; mit conc. Barytwasser entwickelt sich langsam Ammoniak und bilden sich Baryumcarbonat und Baryumoxalat. — Glyoxal löst bei 100° 2 Thl. Harnstoff leicht auf; die längere Zeit erwärmte Lösung färbt sich gelb; auf Zusatz von Wasser bleibt ein gelbes krystallinisches Pulver zurück; das Filtrat setzt beim Stehen noch kleine Krystalle derselben Substanz ab, welche die Zusammensetzung $C_4H_6N_4O_2$ besitzt. Eine andere Substanz derselben empirischen Formel erhält man, wenn zu einer Lösung von 1 Thl. Glyoxal und 2 Thl. Harnstoff in 3 Thl. Wasser einige Tropfen conc. Salzsäure gesetzt werden; die Lösung trübt und erwärmt sich und erstarrt bald zu einem Brei weifser Krystalle. Die gelbe Substanz, kleine harte Prismen, löst sich schwer in heifsem Wasser und läfst sich durch Thierkohle nur schwierig entfärben; nach vier- bis fünfmaligem Umkrystallisiren geht sie in die als Acetylenharnstoff beschriebene Verbindung über. Dasselbe ist bei den auf Säurezusatz erhaltenen Krystallen, die anfangs federförmige Aggregate liefern, nach zwei Krystallisationen der Fall. — Auf Betrachtungen Schiff's (1) über die Constitution dieser Körper und die des *Glycoluril* (2) sei verwiesen. — Aus einer schwach angesäuerten Lösung von *Thioharnstoff* (2 Mol.) und *Glyoxal* (1 Mol.) setzen sich nach einiger Zeit gefärbte Krystalle ab; auch mit *Acetamid* und mit *Benzamid* vereinigt sich *Glyoxal* unter Bildung krystallisirender Substanzen.

Aehnliche Resultate erhielt C. Böttinger (3) als Er conc. Lösungen von *Glyoxal* mit kalt gesättigten Lösungen von *Harnstoff* in 50procentiger Blausäure vermischte und dann kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmte. Die lebhafte Reaction mufs durch Abkühlen gemäfsigt werden; das sich bald ausscheidende Krystallpulver besteht aus dem Körper, den Schiff unter Anwendung von Salzsäure darstellte. Nach Böttinger löst sich

(1) Ann. Chem. **189**, 159. — (2) JB. f. 1864, 644. — (3) Ber. 1877, 1923.

dieser *Acetylenharnstoff* in heifsen Säurelösungen; von heifser Natronlauge wird er unter Ammoniakentwicklung langsam aufgenommen; die Lösung in conc. Alkalien färbt sich beim Erhitzen roth, indem Kohlensäure und Ammoniak als Zersetzungsproducte auftreten. Beim Erhitzen verknistert der Körper, färbt sich graubraun bis braun und liefert ein flüssiges Sublimat, welches bald zu einer gelben, in Wasser leicht löslichen Masse erstarrt, die schwach saure Eigenschaften besitzt. — In den Mutterlaugen dieses Acetylenharnstoffs ist eine isomere Verbindung enthalten, welche in glänzenden Blättchen krystallisirt, in heifsem Wasser schwer und mit gelber Farbe löslich ist und deren Lösungen in conc. Alkalien sich gleichfalls beim Erhitzen roth färben. In Natronlauge löst sich die Substanz rasch mit gelber Farbe und unter Bildung von Ammoniak und Kohlensäure. Heifse verdünnte Säuren nehmen den Körper leicht auf; aus den erkaltenden Lösungen scheiden sich Krystalle ab (1).

Nach L. Medicus (2) wird *Glyoxalylharnstoff* durch *Kalihydrat* glatt in Harnstoff und glyoxalsaures, resp. essigsaures und oxalsaures Kalium (3) gespalten. Nach Ihm ist Glyoxalylharnstoff wahrscheinlich identisch mit *Allantursäure* und mit *Lantanursäure* (4); unter den *Oxydationsproducten* der *Harnsäure* in alkalischer Lösung scheint folgender Zusammenhang zu bestehen:

```
     NH-C-CO-NH                NH-CO     NH2
  CO    ||    |             CO    |       |
     NH-C-NH-CO                NH-CH-NH-CO
      Harnsäure                Allantoïn (5)

    NH-C(OH)-COOH NH2           NH-C(OH)-CO
 CO    |           |         CO    |     |
    NH-C(OH)—NH—CO              NH-C(OH)-NH
      Uroxansäure                Oxonsäure.
```

Alle diese Oxydationsproducte liefern bei der Spaltung Glyoxalylharnstoff.

(1) Die analytischen Belege Boettinger's geben von der Theorie ziemlich abweichende Zahlen. — (2) Ber. 1877, 544. — (3) JB. f. 1874, 844. — (4) JB. f. 1847 u. 1848, 581; f. 1871, 745, 746; f. 1875, 727. — (5) JB. f. 1876, 772; vgl. auch JB. f. 1874, 843.

Wie May (1) fand, geht *Phenylparatolylharnstoff* um 180° durch überschüssiges Anilin resp. Paratoluidin in *Diphenyl-* resp. *Ditolylharnstoff* über.

P. Miquel (2) erhielt *Acetylnaphtylthioharnstoff* und *Acetylparakresylthioharnstoff* durch directe Vereinigung der betreffenden Amine mit *Acetylthiocyanat* in ätherischer Lösung. Die erstere Verbindung, $CS^{NH \cdot C_2H_3O}_{NH \cdot C_{10}H_7}$, bildet feine farblose biegsame Nadeln, die gegen 198° schmelzen, bei höherer Temperatur sich zersetzen und welche durch Kalilauge unter Regeneration von Naphtylamin angegriffen werden. In Wasser ist diese Substanz nicht löslich, in Aether wenig; siedender Alkohol löst davon den 40sten Thl. seines Gewichts. — *Acetylparakresylthioharnstoff*, $CS^{NH \cdot C_2H_3O}_{NH \cdot C_7H_7}$, krystallisirt in feinen biegsamen Nadeln, welche bei 175 bis 176° schmelzen und welche sich leicht in Aether und heifsem Alkohol, nicht in Wasser lösen. Stark erhitzt, entwickelt dieser Thioharnstoff nach Anis riechende Dämpfe.

Läfst man, nach P. Spica (3), *Benzylaminchlorhydrat* und *Selenocyankalium* in wässeriger oder alkoholischer Lösung auf einander einwirken, so scheidet sich im letzteren Falle Chlorkalium ab und das auf dem Wasserbad und dann im Vacuum concentrirte Filtrat liefert Krystalle von *Benzylselenharnstoff*. Bei Anwendung warmer Lösungen scheidet sich viel Selen ab und man erhält wenig und unreines Product. — Der *Benzylselenharnstoff* schmilzt bei 70° unter Zersetzung und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich; die Lösungen zersetzen sich leicht unter Selenabscheidung. — *Dibenzylselenharnstoff*, $CSeNH_2N(C_7H_7)_2$, auf ähnliche Weise erhalten, bildet dünne farblose Prismen oder sternförmig gruppirte Nadeln; er zersetzt sich bei 150°; in heifsem Wasser, in Alkohol und in Aether ist er leicht löslich. — Durch concentrirte Salzsäure werden diese Harnstoffe in Selen, Blausäure und *Benzylaminchlorhydrat*

(1) Ber. 1877, 1234 (Corresp.). — (2) Bull. soc. chim. [2] 28, 103. — (3) Ber. 1877, 888 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 7, 90.

(Schmelzpunkt 240°) resp. *Dibenzylaminchlorhydrat* (Schmelzpunkt 256°) zerlegt.

R. Schiff (1) versuchte vergeblich, durch Einwirkung von *Aldehyd* auf *Biuret* Trigensäure zu erhalten. Die Reaction vollzieht sich unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von *Oxyaldinen*.

Nach Jousselin (2) läfst sich *Nitrosoguanidin* $C(NNO)(NH_2)_2$ leicht erhalten durch Auflösen von *Guanidinnitrat* in rother, rauchender Salpetersäure; zweckmäfsig leitet man einige Zeit lang einen Strom salpetriger Säure durch die Lösung. Nach gelindem Erwärmen und nachdem dann die Flüssigkeit 24 Stunden gestanden, scheidet man die Nitrosoverbindung durch Zusatz von Wasser ab; wurde ein grofser Ueberschufs von Salpetersäure angewandt, so neutralisirt man mit kohlensaurem Natron und dampft ein. Nitrosoguanidin krystallisirt aus heifsem Wasser in federartig gruppirten Nadeln; es ist in Aether und Chloroform nicht, in kaltem Wasser und Alkohol nur wenig löslich; aus concentrirter Salpetersäure krystallisirt es in perlmutterglänzenden Lamellen, aus verdünnter Säure in feinen zu gröfseren Krystallen vereinigten Nadeln, aus Eisessig in körnigen Aggregaten. Mit Phenol und conc. Schwefelsäure giebt es die Liebermann'sche Farbenreaction (3). Gegen 200° wird es unter Verlust von Ammoniak undurchsichtig; rasch erhitzt schmilzt es indem Ammoniak und Cyankörper entweichen; als Rückstand bleibt eine braune sehr beständige Substanz. In Kalilauge löst sich Nitrosoguanidin leicht; damit gekocht, zerfällt es unter Abspaltung von Ammoniak; wird die alkalische Lösung mit Zinkstaub behandelt, so entsteht eine intensive Purpurfärbung, die nach einigen Stunden wieder verschwindet.

(1) Ber. 1877, 1881 (Corresp.). — (2) Compt. rend. **85**, 548. — (3) JB. f. 1874, 454.

Harnsäure und Abkömmlinge.

E. Grimaux (1) theilt Versuche und Betrachtungen mit über die *Synthese* und *Constitution* von Körpern der *Harnsäuregruppe*, über welche zum Theil schon früher berichtet wurde (2). — Aus *Harnstoff* und *Brenztraubensäure* wurden bei 100°, je nach den Mengenverhältnissen der beiden Substanzen, folgende Verbindungen erhalten : *Pyvuril* oder *Brenztraubensäuredicarbamid* $C_5H_8N_4O_3$, *Dibrenztraubensäuretricarbamid* $C_9H_{12}N_6O_5$, *Dibrenztraubensäuretetracarbamid* $C_{13}H_{16}N_8O_7$ und *Tetrabrenztraubensäuretetracarbamid* $C_{16}H_{16}N_8O_8$. Zur *Darstellung* von *Pyvuril* erhitzt man 1 Thl. Brenztraubensäure und 2 Thl. Harnstoff ein bis zwei Stunden hindurch; Kohlensäure entweicht; die anfangs flüssige Masse wird bald fest; beim Ausziehen derselben mit heifsem Alkohol, welcher Harnstoff und brenztraubensaures Ammoniak löst, bleibt Pyvuril zurück; man reinigt dasselbe durch Umkrystallisiren aus ungefähr der 10fachen Menge kochenden Wassers und erhält so kleine, glänzende, rhombische Tafeln. Bis 145° erwärmt verliert Pyvuril nichts an Gewicht; durch mehrtägiges Erhitzen auf 155 bis 160° verwandelt es sich, um 25 Proc. leichter werdend, in einen braungelben amorphen löslichen Körper und in *Tetrabrenztraubensäuretetracarbamid.* Mit Barytwasser gekocht zerfällt es in Harnstoff, Oxalsäure und wahrscheinlich *Uvitinsäure.* Seine mit Kalihydrat versetzten Lösungen geben mit den Nitraten des Silbers und Quecksilbers Niederschläge. Verdünnte Salzsäure spaltet das Pyvuril in Harnstoff und *Dibrenztraubensäuretricarbamid*; durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure entsteht *Brenztraubensäurecarbamid* $C_4H_4N_2O_2$; um letzteres zu erhalten, dampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockne, läfst den gummiartigen Rückstand mit Alkohol übergossen 24 Stunden stehen und krystallisirt die nun krystallinisch gewordene Masse, welcher durch Alkohol Harnstoff entzogen worden ist, ein oder zwei Mal aus siedendem Wasser

(1) Ann. chim. phys. [5] 11, 356. — (2) JB. f. 1873, 751; f. 1874, 835; f. 1875, 714; f. 1876, 772.

um. Brenztraubensäurecarbamid ist ein weifses, sehr leichtes und undeutlich krystallinisches Pulver. — *Mononitrobrenztraubensäurecarbamid* $C_4H_3(NO_2)N_2O_2$ bildet sich neben salpetersaurem Harnstoff beim Auflösen von Pyvuril in mäfsig warmer gewöhnlicher Salpetersäure. Zweckmäfsig löst man Pyvuril in 4 bis 5 Thl. Salpetersäure und dampft bis zur teigigen Consistenz ein; der mit kaltem Wasser gewaschene Rückstand liefert beim Umkrystallisiren aus 25 Thl. heifsen Wassers glänzende blafsgelbe Lamellen der Nitroverbindung, welche süfs schmecken, bei 140° nicht an Gewicht verlieren und bei 160° in eine amorphe Substanz übergehen, die beim Behandeln mit heifsem Wasser in die ursprüngliche Nitroverbindung sich verwandelt. Bei 200° zersetzen sich die Krystalle; in Alkalien lösen sie sich mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Säuren verschwindet. Durch Erhitzen mit Kalilauge wird der Nitrokörper schnell zersetzt; beim Kochen mit kohlensaurem Kalk oder Baryt entstehen lösliche, gelb gefärbte *Salze*; Silber- und Bleisalze geben voluminöse Gallerten; die *Silber*verbindung hat die Formel $C_4H(NO_2)N_2O_2Ag_2$. Löst man Mononitrobrenztraubensäurecarbamid in Wasser und destillirt nun nach Zusatz von Brom, so geht *Brompikrin* über, während *Oxalylharnstoff (Parabansäure)* zurückbleibt:

$$C_4H_3(NO_2)N_2O_2 + Br_6 + H_2O = CBr_3NO_2 + C_3H_2N_2O_3 + 3\,HBr.$$

Gleiche Theile Harnstoff und Brenztraubensäure verwandeln sich beim Erwärmen in eine helle Flüssigkeit, die sich allmählich verdickt und endlich zu einer festen Masse wird. Zieht man letztere mit dem 200 bis 250fachen Volumen kochenden Wassers aus, so erhält man beim Erkalten der Lösung eine dicke Gallerte feiner Nadeln von *Dibrenzweinsäuretricarbamid* $C_9H_{12}N_6O_5$. Diese Substanz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkalien löst sie sich leicht, ohne mit ihnen Verbindungen einzugehen; durch Säuren, auch durch Kohlensäure, wird sie aus diesen Lösungen als Gallerte niedergeschlagen. Mit Silbernitrat geben die alkalischen Lösungen einen weifsen Niederschlag, die wässerigen Lösungen liefern einen solchen nur mit Quecksilbernitrat. Durch Kochen mit Alkalien oder mit Barytwasser

wird das Tricarbamid zersetzt; im letzteren Fall entstehen *Pyvuril*, Harnstoff und *Pyruvinsäure*. Mit Salpetersäure erhitzt liefert das Tricarbamid Harnstoff und die oben beschriebene Nitroverbindung, mit Brenztraubensäure, bei 100°, einen amorphen Körper. — Durch Erhitzen von Pyvuril oder durch Einwirkung überschüssiger Brenztraubensäure auf Harnstoff erhält man kohlenstoffreichere, stickstoffärmere, *condensirte Carbrmide*, amorphe, in Wasser unlösliche Substanzen, die von Alkalien leicht aufgenommen, durch Säuren aus diesen Lösungen wieder abgeschieden werden und welche beim Erhitzen sich zersetzen ohne zu schmelzen. Gegen Säuren sind sie beständig. — Neben dem *Dibrenztraubensäuretricarbamid* bildet sich *Tribrenztraubensäuretetracarbamid* $C_{13}H_{16}N_8O_7$, ein weißes, in Alkalien, ohne vorher gelatinös zu werden, lösliches Pulver. *Tetrabrenztraubensäuretetracarbamid* $C_{16}H_{16}N_8O_8$ (vgl. oben) wird aus seiner Lösung in Alkalien durch Säuren als voluminöse Gallerte gefällt, die durch Trocknen in eine körnige Masse verwandelt wird. Durch siedende Kalilauge und Salpetersäure wird dieses Carbamid nicht angegriffen. — Ein anderes Carbamid, welches mit Alkalien gelatinöse Lösungen giebt, entsteht bei Einwirkung überschüssiger Brenztraubensäure auf Harnstoff. Aus seiner ammoniakalischen Lösung scheidet es sich auch nach dem Austreiben des Ammoniaks nicht aus; es wird aus der ammoniakalischen Lösung durch Säuren, durch Salze der Erden und Schwermetalle und durch Kalk- und Barytwasser ausgeschieden. — *Tribrombrenztraubensäure* und *Harnstoff*, zu gleichen Theilen bis 100° erwärmt, verflüssigen sich erst und werden nach Verlauf einiger Stunden fest. Wird die Masse nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus heißem Wasser umkrystallisirt, so erhält man leichte, bei 180° unter Zersetzung schmelzende Nadeln von *Tribromanhydropyvuril* $C_5H_3Br_3N_4O_2$, welche einen scharfen Geschmack besitzen, zum Niesen reizen und sich in heißem Wasser, Alkohol, Aether und Aetheralkohol lösen. Ihre Lösung giebt mit Silbernitrat einen silber- und bromsilberhaltigen Niederschlag. — Aehnlich wie Tribrombrenztraubensäure verhält sich *Dibrombrenztraubensäure*.

— Grimaux giebt diesen Substanzen folgende Constitutionsformeln :

$$CH_3C(NH.CONH_2)\begin{matrix}-NH \\ | \\ CO-NH\end{matrix}\!>\!CO \qquad \begin{matrix}CH_3C = N \\ | \\ CO-NH\end{matrix}\!>\!CO \qquad CO\left(\begin{matrix}NH-C(CH_3)-NH \\ | \\ CO\text{———}NH\end{matrix}\!>\!CO\right)_2$$

Pyvuril (homolog mit Allantoïn) — Brenztraubensäurecarbamid — Dibrenztraubensäuretricarbamid.

Hexabrommalolacturil $C_9H_6Br_6N_4O_6$ (1), welches am besten durch Einwirkung von *Brom* (4 Thl.) auf *Malylureïdsäure* (2) (1 Thl.) bei Gegenwart von Wasser (2 Thl.) erhalten wird (man erhitzt die Mischung 24 Stunden auf 100°), krystallisirt aus heifsem Wasser in leichten, perlmutterglänzenden Flittern, die sich talgig anfühlen, wenig löslich in Alkohol, Aether und kaltem Wasser sind und die bei 250° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz löst sich in 35 Thl. siedenden Wassers; bei der trocknen Destillation giebt sie Kohle und Bromoform. Selbst durch siedende Salpetersäure wird dieses Bromid nicht angegriffen, Alkalien dagegen zersetzen dasselbe sehr leicht unter Bildung von Bromwasserstoffsäure, Oxalsäure und Bromoform. Brom wirkt bei 100° nicht auf das Malolacturilbromid ein, Bromwasserstoffsäure erst nach längerer Zeit, indem Brom und der Körper $C_9H_4Br_4N_4O_6$ sich bilden, welch letzterer durch Erhitzen mit überschüssigem Brom und mit Wasser in das Hexabromid zurückverwandelt werden kann. Dieses *Tetrabromid* entsteht auch neben dem Hexabromid; in vorwiegender Menge bildet es sich, wenn 3 Thl. Brom, 4 Thl. Wasser und 1 Thl. Brenztraubensäure auf einander wirken. Beim Eindampfen der vom Hexabromid abfiltrirten Lösung bildet sich das Tetrabromid, welches durch Umkrystallisiren aus dem 400fachen Gewicht Wasser als weifses, leichtes schillerndes Pulver erhalten wird. Es zersetzt sich erst bei sehr hoher Temperatur und ohne vorher zu schmelzen. Salpetersäure bewirkt Bildung eines gelben Nitroproductes; bei gelindem Er-

(1) JB. f. 1875, 716. — (2) JB. f. 1876, 752.

wärmen mit Barytwasser liefert das Tetrabromid ein violettes Baryumsalz, welches dem dialursauren Baryum gleicht, beim Kochen der Flüssigkeit, in der es suspendirt ist, weifs wird und welches, mit einigen Tropfen Salpetersäure eingedampft, einen Rückstand liefert, der mit Ammoniak sich purpurn färbt und auch sonst die Reactionen des Murexids zeigt. Derselbe besteht vielleicht aus einem *Isoalloxanat*. Aehnlich wie Barytwasser wirkt Ammoniak, in dem sich das Bromid nur langsam löst. — *Dibromhydroäpfelsäureharnstoff* $C_4H_4Br_2N_2O_3$ stellt man dar durch dreitägiges Erhitzen von Malylureïdsäure (1 Thl.) mit Brom (5 Thl.) auf 100°. Durch fractionirte Krystallisation von dem schwerer löslichen Hexabromid und einer leicht löslichen amorphen Verbindung $C_9H_4Br_4N_4O_5$ getrennt, bildet es glänzende Kystalle, die bei 150° sich in eine sehr wenig lösliche amorphe Substanz verwandeln. Der Harnstoff löst sich in 4 bis 5 Thl. kochenden, in 10 Thl. kalten Wassers. Durch Barytwasser und durch Ammoniak scheint er in *Isoalloxanate* (1) übergeführt zu werden; die durch Erhitzen seiner Lösung mit Ammoniak auf 70° erhaltene Flüssigkeit verhält sich gerade so wie die durch Erwärmen einer *Alloxantin*lösung mit wässerigem *Ammoniak* dargestellte und wie die Lösung eines Isoalloxanats. Die Barytsalze, welche vermittelst dieser Lösungen erhalten wurden, besitzen die Zusammensetzung des alloxansauren Baryts; weder aus ihnen noch aus den anderen durch Metallsalze hervorgerufenen Niederschlägen konnte Alloxan oder Dialursäure erhalten werden. — Gegen Salpetersäure ist Dibromhydroäpfelsäureharnstoff beständig; durch Silberoxyd wird er zum Theil in krystallisirende, zum Theil in gummiartige Substanzen verwandelt. — Auf die Details der ausgedehnten Untersuchungen Grimaux's und auf Seine Betrachtungen über die Constitution der Harnsäure mufs verwiesen werden. Für die Harnsäure schlägt Er folgende Formel vor :

(1) JB. f. 1864, 631; f. 1874, 844.

```
              N=C=NH
            /
         CH<
          |     N\
(OH)2=C          C
          |     /
          CO—N
```

A. Claus und G. Neuhöffer (1) behandelten *Sulfhydantoïn mit Chlor* in der von Claus und Rimbach (2) angegebenen Weise; die Reactionsproducte waren Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Harnstoff. — Ein Additionsproduct von *Brom* und *Sulfhydantoïn* liefs sich nicht erhalten; die Reaction verlief ähnlich wie beim Chlor. — *Bromäthyl* vereinigt sich in der Kälte nicht mit Sulfhydantoïn; werden molekulare Mengen beider Körper mit 5 bis 6 Thl. Alkohol auf 130 bis 140° erhitzt, so bilden sich *Senfölessigsäureäther*, Aethyläther und Bromammonium neben Spuren von Mercaptan. — Durch *alkoholisches Ammoniak* wird Sulfhydantoïn bei 130° in Thiocyanammonium und *Amidoessigsäureamid* verwandelt; doch geht die Zersetzung unter Bildung von kohlensaurem Ammoniak sehr leicht weiter.

Nach R. Maly (3) bildet sich *salzsaures Sulfhydantoïn* (4) beim Kochen einer Lösung von Thioharnstoff (1 Mol.) mit *Monochloressigsäure* (1 Mol.). Durch Zusatz einer Base zu der Flüssigkeit wird das Sulfhydantoïn ausgeschieden. Fügt man die Base von vornherein zur Lösung, oder nachdem diese nur kurze Zeit gekocht hat, so scheidet sich *Sulfhydantoïnsäure* $CS{NHCH_2CO_2H \atop NH_2}$ als weifses oder gelblichweifses, sehr schweres, körnig krystallinisches Pulver ab. Zu ihrer Darstellung löst man am besten die Monochloressigsäure in der berechneten Menge Normalnatronlauge, setzt zu der neutralen Flüssigkeit Thioharnstoff und erhitzt nun. Die Säure ist in Wasser nur schwerlöslich; beim langsamen Erkalten der Lösung bilden sich gröfsere Krystalle; meistens erhält man mikroskopische, vier- oder sechseckige Täfelchen oder Säulen. Von den gewöhnlichen anderen

(1) Ber. 1877, 824. — (2) JB. f. 1875, 719. — (3) Ber. 1877, 1849; Ann. Chem. 189, 380. — (4) JB. f. 1873, 765; f. 1875, 729.

Lösungsmitteln wird die Säure nicht aufgenommen, dagegen löst sie sich leicht in Säuren und Laugen. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Die wässerige Lösung, welche neutral reagirt und selbst eine sehr verdünnte Corallinlösung nicht verändert, giebt mit Silbernitrat nach Zusatz von Ammoniak gelbliche Flocken. Die *Salze* scheinen unbeständig zu sein; durch längeres Einwirken von Natronhydrat geht die Säure in *Sulfhydantoïn* über. Von Sodalösung wird Sulfhydantoïnsäure, ohne dafs Kohlensäure sich entwickelt, gelöst und gleichfalls in das Anhydrid verwandelt. Ganz ebenso wirken Ammoniak und Säuren; selbst beim Umkrystallisiren aus Wasser findet oft theilweise diese Wasserabspaltung statt; doch geht auch umgekehrt beim Umkrystallisiren von Sulfhydantoïn manchmal ein Theil derselben in die Säure über. — Aus der leichten Bildung von *Sulfhydantoïnchlorhydrat* glaubt Maly schliefsen zu müssen, dasselbe besitze folgende Constitution: $CS{N{=}(CO\,.\,CH_2) \atop NH_2\,.\,HCl}$, und die *Sulfhydantoïnsäure* alsdann diese: $CS{NH\,.\,CH_2CO_2H \atop NH_2}$. Vgl. die folgende Abhandlung.

Erwärmt man, nach P. J. Meyer (1), alkoholische Lösungen gleicher Aequivalente von *Chloracetanilid* und *Thioharnstoff*, so scheidet sich eine reichliche Krystallisation von *Sulfhydantoïn* ab und aus der filtrirten Flüssigkeit, welche aufserdem Chlorammonium und Anilinchlorhydrat enthält, wird durch Wasser *Phenylsulfhydantoïn* $CS{NH \atop N(C_6H_5)}{.\,CH_2 \atop .\,CO}$ als voluminöser Niederschlag gefällt. Diese Substanz kann auch durch Erhitzen alkoholischer Lösungen von *Monochloressigäther* und *Phenylthioharnstoff* erhalten werden; das erhaltene Product macht man alkalisch und behandelt es dann wie angegeben. Phenylsulfhydantoïn bildet kleine glänzende schwachgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 178°; es ist fast unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, in Aether und in Säuren; mit

(1) Ber. 1877, 1965.

Natronlauge giebt es ein schön krystallisirendes, sehr lösliches *Natriumsalz*. — *Tolylsulfhydantoïn*, aus *Chloracettoluidid* und *Thioharnstoff* dargestellt, krystallisirt in kleinen, glänzenden, schwach grau gefärbten Nadeln oder Prismen, die bei 138° schmelzen. — Hiernach wird die von Maly (dieser Bericht S. 359) aufgestellte Sulfhydantoïnformel zum mindesten unwahrscheinlich, zumal da beim Zusammenschmelzen von *Phenylglycocoll und Thioharnstoff* sich ein *isomeres Phenylsulfhydantoïn* zu bilden scheint.

P. Schwebel (1) stellte *Phenylhydantoïn* $CO{NHCO \atop NHC_6H_5}CH_2$ dar durch Erhitzen von *Phenylglycocoll* (2) mit *Harnstoff* oder durch mehrtägiges Erwärmen auf 40° einer wässerigen Lösung von *cyansaurem Kali, schwefelsaurem Ammoniak* und *Phenylglycocoll*. Im ersten Fall erhitzt man äquivalente Mengen beider Substanzen im Paraffinbade auf 150 bis 160° bis das Schäumen und die Ammoniakentwicklung aufhören. In der Vorlage findet sich Anilin; der Rückstand in der Retorte wird aus heifsem Wasser zweimal umkrystallisirt. Das so erhaltene Phenylhydantoïn bildet feine mikroskopische oder, beim langsamen Erkalten der Lösung, zolllange Nadeln, die seidenartig glänzen und bei 191 bis 192° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich; von Alkalien wird es leicht aufgenommen und aus diesen Lösungen auf Zusatz von Säuren krystallinisch abgeschieden. In der ammoniakalischen Lösung erzeugen Silbernitrat und Chlorbaryum weifse, pulverige Niederschläge. Die wässerige Lösung von Phenylhydantoïn reagirt neutral und löst die frisch gefällten Oxyde von Silber und Quecksilber nicht. — Schwebel hat vergeblich versucht, *Phenylhydantoïnsäure* darzustellen. Weder durch Kochen von Harnstoff, Phenylglycocoll und Barytlösung (hierbei entstand *Baryumphenylglycocoll*; der Harnstoff wurde zerstört) noch durch Erhitzen von Phenylhydantoïn mit Barythydrat (es bildete sich *Baryumphenylhydantoïn*)

(1) Ber. 1877, 2048. — (2) JB. f. 1875, 732.

noch durch Ueberleiten von Cyansäuredämpfen über erwärmtes Phenylglycocoll konnte diese Säure erhalten werden.

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

J. Coquillon (1) fand, daſs glühender Palladiumdrath eine Dissociation der *Kohlenwasserstoffe* in Kohlenstoff und Wasserstoff bewirkt.

S. Cloëz (2) theilt mit, daſs bei der Behandlung von *manganhaltigem Spiegeleisen* mit verdünnter Schwefelsäure folgende *Kohlenwasserstoffe* der Grubengasreihe gebildet werden :

I.	Dekan	$C_{10}H_{22}$	Siedep.	= 155 bis 160°	spec. Gew.	0,760.
II.	Undekan	$C_{11}H_{24}$	„	= 178 „ 180°	„ „	0,769.
III.	Duodekan	$C_{12}H_{26}$	„	= 195 „ 198°	„ „	0,782.
IV.	Tridekan	$C_{13}H_{28}$	„	= 215 „ 220°	„ „	0,793.
V.	Tetradekan	$C_{14}H_{30}$	„	= 234 „ 238°	„ „	0,812.
VI.	Pentadekan	$C_{15}H_{32}$	„	= 258°	„ „	0,830.
VII.	Hexadekan	$C_{16}H_{34}$	„	= 276 bis 280°	„ „	0,850.

Cailletet (3) fand, daſs *Aethan* bei einer Temperatur von +4° unter einem Druck von 46 atm zu einer Flüssigkeit verdichtet wird.

T. Akestorides (4) erhielt durch Einleiten von Leipziger Leuchtgas in rothe rauchende Salpetersäure bis zur Abscheidung sowohl von Krystallen als einer braunen Flüssigkeitsschicht : *Oxalsäure, Nitrobenzol* und *Nitrotoluol.* Besonderer Versuche zufolge bildet sich die erhaltene Oxalsäure aus den im Leuchtgase enthaltenen Homologen des Benzols sowie dem Aethylen. — Entgegengesetzt einer Angabe von Berthelot hat Akestorides constatirt, daſs *Aethylen* von rauchender Salpetersäure oxydirt wird, gröstentheils unter Oxydation zu

(1) Compt. rend. 84, 1503. — (2) Compt. rend. 85, 1003. — (3) Compt. rend. 85, 852. — (4) J. pr. Chem. [2] 15, 62.

Oxalsäure und Wasser. — Auch aus dem *Petroleumgas* entsteht mittelst Salpetersäure Oxalsäure.

Eltekoff (1) nimmt an, dafs bei der *Aethylenbildung* aus Aethylidenchlorid und Natrium zunächt eine Dissociation stattfindet ($CH_3CHCl_2 = CH_2CHCl + HCl$), sodann die Salzsäure mit Na sich zu NaCl und H umsetzt und schliefslich der Wasserstoff das Vinylchlorid zu Aetylen reducirt.

Nach Cailletet (2) wird das *Acetylen* flüssig bei einer Temperatur und einem Druck

von	von
+ 1°	48 atm
+ 2,5°	50 „
+ 10°	63 „
+ 18°	83 „
+ 25°	94 „
+ 31°	103 „

In diesem Zustande ist das Acetylen eine farblose, sehr leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist, worin sie sich in nicht unbedeutendem Mafse löst. Paraffin und Fette werden von derselben aufgelöst.

M. Berthelot (3) stellt, um *Acetylen* zu bereiten, *Acetylenkupfer* dar, indem Er die Gase eines durchgeschlagenen Bunsenbrenners (4) durch ammoniakalische Lösungen von Kupferchlorür saugt. Aus der Kupferverbindung wird dann, wie bekannt, das Gas durch Salzsäure in Freiheit gesetzt.

H. Lagermark und A. Eltekoff (5) studirten die Einwirkung von Schwefelsäure auf *Acetylen* und kamen zu dem Resultate, dafs hierbei nicht der von Berthelot (6) angeführte *Vinylalkohol*, sondern *Aldehyd* erhalten wird. — Aus *Allylen* erhielten Sie, wie Schrohe (7), Aceton. Hierzu macht Berthelot (8) einige Bemerkungen, auf die verwiesen wird.

(1) Ber. 1877, 1908 (Corresp.) — (2) Compt. rend. 85, 851. — (3) Ann. chim. phys. [5] 10, 365. — (4) JB. f. 1867, 565; Bloohmann, JB. f. 1874, 1194. — (5) Ber. 1877, 637; Bull. soc. chim. [2] 28, 107 (Corresp.). — (6) JB. f. 1860, 427. — (7) JB. f. 1875, 385. — (8) Bull. soc. chim. [2] 27, 540.

Nach E. Bourgoin (1) entsteht *Allylen* beim Kochen von bromcitraconsaurem oder bromcitrabrenzweinsaurem Silber.

J. A. Le Bel (2) studirte das Verhalten zweier *Butylene* gegen kalte conc. Salzsäure und fand, dafs *Aethylvinyl* nicht angegriffen wird, während *Isobutylen* tertiäres Butylchlorid lieferte.

E. Puchot (3) untersuchte das *Butylen* aus Butylalkohol und Schwefelsäure. Bei der Einwirkung von Chlor auf dasselbe in zerstreutem Licht entstand wesentlich eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_4H_8Cl_2$, in directem Sonnenlichte wurde $C_4H_4Cl_6$ und $C_4H_2Cl_6$ gebildet.

A. Wischnegradsky (4) hat abermals (5) nachgewiesen, dafs das bei 25° siedende *Amylen* von Flawitzky (6) ein Gemenge zweier Isomeren ist. Wird nämlich das Jodür des Gährungsamylalkohols (Drehungsvermögen = + 2,9°) mit alkoholischem Kali behandelt, so entsteht ein Kohlenwasserstoff von nicht constantem Siedepunkt (23 bis 27°), aus welchem beim Schütteln mit kalter Schwefelsäure ein Drittel gelöst wird, während ein bei 21 bis 22° siedendes Amylen (nach Wischnegradsky *Isopropyläthylen* $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>CH.CH=CH_2$) zurückbleibt. Derselbe Kohlenwasserstoff (Siedep. 21,5 bis 22° und gleiches Verhalten zu H_2SO_4) entsteht nach Ihm auch aus optisch relativ inactivem Amyljodür (Rotationsvermögen + 0,3°), aus *Amyläthyloxyd* (6), welches bei der Behandlung von Gährungsamyljodür mit alkoholischem Kali neben dem oben erwähnten Amylen gebildet wird.

Derselbe (7) fafst die Resultate, die Er bei Seinen (8), jetzt ausführlich beschriebenen (9) Untersuchungen über *Amylene*

(1) Bull. soc. chim. [2] **28**, 459; Compt. rend. **85**, 710. — (2) Compt. rend. **85**, 852; Bull. soc. chim. [2] **28**, 460. — (3) Compt. rend. **85**, 757. — (4) Ber. 1877, 81 (Corresp.); Ann. Chem. **190**, 358. — (5) JB. f. 1876, 349. — (6) JB. f. 1873, 336. — (7) Ann. Chem. **190**, 365. — (8) JB. f. 1876, 349; Ber. 1877, 81 (Corresp.), 405 (Corresp.). — (9) Ann. Chem. **190**, 328; siehe auch Bull. soc. chim. [2] **27**, 452 (Corresp.).

und *Amylalkohole* erhielt, in folgende Sätze zusammen: 1) Der gewöhnliche *Gährungsamylalkohol* ist wahrscheinlich ein Gemenge von normalem Amylalkohol, Isobutylcarbinol und Methyläthylcarbinol (optisch activ). — 2) Das gewöhnliche (käufliche) durch Einwirkung von Zinnchlorür bereitete *Amylen* enthält währscheinlich 3 Isomere von der Formel C_5H_{10} : Trimethyläthylen, unsymmetrisches Methyläthyläthylen und Normalpropyläthylen. — 3) Das aus Gährungsamylchlorür bereitete *Amylen* enthält 2 Isomere : unsymmetrisches Methyläthyläthylen und Isopropyläthylen.

Die Bemerkung von Wischnegradsky (1), dafs Flawitzky (2) den Uebergang von *Isopropyläthylen* in *Trimethyläthylen* nicht realisirt habe, da bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf das bei 25° siedende Amylengemenge nur tertiäres Amyljodid entstehe, veranlafst den Letzteren (3) Seine Versuchsbedingungen näher anzugeben, aus welchen zu schliefsen ist, dafs Er auch neben dem tertiären das secundäre Amyljodür erhalten habe.

Eltekoff (4) hat die Ansicht Wischnegradsky's über die Constitution dieses *Amylens* dadurch bestätigt, dafs Er das Bromür desselben mit alkoholischem Kali behandelte und so neben Aethylvaleryloxyd (Siedep. 111 bis 114°) ein bei 35° siedendes *Valerylen* erhielt, das sich mit dem von Bruylants (5) dargestellten Isopropyläthylen $(CH_3)_2CH \cdot C{\equiv}CH$ identisch erwies, welches nur aus *einem* Amylen, nämlich dem *Isopropyläthylen* $(CH_3)_2CH \cdot CH{=}CH_2$ entstehen kann. — Dieses *Valerylen* liefert mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gelben Niederschlag, mit ammoniakalischer Silberlösung wird unter Erwärmung ein amorpher weifser Niederschlag erzeugt, welcher leichter als Wasser ist und vom Licht nur wenig verändert wird. Eine Lösung von Jod in Jodkalium erzeugt das bei 140° unzersetzt siedende gegen das Licht sehr beständige

(1) Ber. 1877, 2059 (Corresp.). — (2) JB. f. 1875, 380; f. 1876, 349. — (3) Ber. 1877, 2060 (Corresp.). — (4) Ber. 1877, 707 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 28, 106 (Corresp.). — (5) JB. f. 1874, 318.

Jodisopropylacetylen, woraus mit Natriumäthylat wieder Isopropylacetylen zurückgebildet wird. Natrium löst sich unter Wasserstoffentwicklung in Isopropylacetylen und Bildung einer in großen Tafeln krystallisirenden Verbindung, die jedoch an der Luft zu Pulver zerfällt und mit Wasser wieder Isopropylacetylen liefert.

Derselbe (1) will im käuflichen *Amylen* (aus Zinnchlorür und Gährungsamylalkohol) auch *Isopropyläthylen* dadurch nachgewiesen haben, dafs Er den bei der Behandlung mit Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. H_2O) bleibenden Rückstand in Bromür übergeführt und durch Kochen desselben mit alkoholischem Kali *Isopropylacetylen* erhalten hat. Als Hauptproduct bildete sich jedoch hierbei ein bei 51 bis 52° siedender, bei der Oxydation Essigsäure und Propionsäure liefernder Kohlenwasserstoff $CH_3 . CH_2 . C{\equiv}C . CH_3$, der unfähig war Metallverbindungen zu liefern. Von diesem nimmt Er an, dafs er aus dem Amylen $CH_3CH_2 . CH{=}CH . CH_3$ entstanden sei. Die Entstehung des letzteren leitet Eltekoff aus dem optisch activen Gährungsalkohol $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . OH$ durch Atomumlagerung ab, während Wischnegradsky dieselbe der Anwesenheit von normalem Amylalkohol im Fuselöl zuschreibt.

F. Zeidler (2) untersuchte das Verhalten verschiedener *Amylene* gegen Oxydationsmittel und erhielt Er: I. Aus *Amylen* (*aus optisch activem Amylalkohol* mit Zinnchlorür) vom Siedep. 35° mit übermangans. Kalium in neutraler und alkalischer Lösung: Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure; mit übermangans. Kalium in schwefels. Lösung: Kohlensäure, Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure, Oxalsäure; mit saurem chroms. Kalium und Schwefelsäure: Kohlenoxyd, Buttersäure, Essigsäure, Propionsäure; mit Chromsäure: CO_2, Essigsäure, eine höhere Fettsäure, Bernsteinsäure; mit jods. Kalium in saurer Lösung: CO_2 und Essigsäure. — II. Aus *Amylen* (3) Siedep.

(1) Ber. 1877, 1905 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **28**, 562 (Corresp.). — (2) Ann. Chem. **186**, 245; Wien. Acad. Ber. **74**, 292. — (3) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **5**, 338.

22 bis 23° (aus dem Jodür *des optisch inactiven Amylalkohols* mit alkoholischem Natron), mit $KMnO_4$ in neutraler und alkalischer Lösung : CO_2, Essigsäure, Buttersäure, Propionsäure (?), Oxalsäure, Bernsteinsäure; in saurer Lösung : Kohlensäure, Essigsäure, höhere Fettsäuren, wenig Bernsteinsäure, viel Oxalsäure; mit saurem chroms. Kali und Schwefelsäure oder Chromsäure : Kohlensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure; mit jods. Kalium : Kohlensäure und Essigsäure; mit Salpetersäure : Kohlensäure, Essigsäure und ein Nitroproduct. — III. *Amylen* aus Aethylamyläther mit Phosphorsäureanhydrid (1), Siedep. 33°, lieferte mit übermangans. Kali in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung : Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure; mit chroms. Kalium und Schwefelsäure oder Chromsäure : Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure; mit KJO_3 oder HNO_3 : Kohlensäure und Essigsäure.

Auch F. Flawitzky und P. Kriloff (2) haben gleichzeitig auf dieselbe Weisé dieses *Valerylen* (3) erhalten, jedoch finden Sie den Siedepunkt bei 28 bis 30°. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhielten Sie Aceton, Essigsäure und Isobuttersäure, mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,65) Methylisopropylketon und hochsiedende noch nicht näher untersuchte Producte.

S. Cabot (4) giebt an, dafs *Heptan* aus Petroleum beim Erhitzen mit Schwefel und Bleioxyd zerstört wird; es entsteht Schwefelwasserstoff und Kohle.

W. Carleton-Williams (5) fand, dafs *Diisobutyl* (Siedepunkt 109°) aus Natrium und Bromisobutyl bei der Chlorirung ein Gemenge (Siedep. 170 bis 180°) von isoprimärem und isosecundärem *Chloroctyl* liefert. Hieraus entsteht beim Erhitzen mit essigsaurem Kalium und Essigsäure aufser einem bei 122° siedenden *Octylen* (spec. Gew. 0,7526 bei 16°) ein Gemisch von

(1) JB. f. 1873, 337. — (2) Ber. 1877, 1102 (Corresp.), 2240 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 28, 347 (Corresp.). — (3) JB. f. 1864, 506; f. 1865, 509. — (4) Chem. News 36, 114. — (5) Chem. Soc. J. 1877, 1, 541; Ber. 1877, 908.

Acetaten (Siedep. 193 bis 205°), aus welchem beim Verseifen mit Aetzkali ein bei 175 bis 187° destillirendes Gemenge von primärem und secundärem *Octylalkohol* erhalten wird. Wird dieses Gemenge mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt, so entsteht *Isocaprylsäure*, ein nach Baldriansäure riechendes Oel, das gut krystallisirende Silber- und Calciumsalze liefert und ein Aceton, welches bei weiterer Oxydation in CO_2 und Essigsäure verwandelt wird. — Den beiden Alkoholen kommen die Formeln

$$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \cdot OH \end{cases}$$

und

$$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH \cdot CH\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$$

zu.

A. Butlerow (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Isodibutylen* ausführlich mitgetheilt und fortgesetzt. Mit rauchender Salzsäure bei 100° liefert der Kohlenwasserstoff ein bei 147 bis 150° siedendes Oel $C_8H_{17}Cl$. Dasselbe entsteht auch durch Behandlung des *Isodibutols* $C_8H_{18}O$ (Siedep. 146,5 bis 147,5°, Dichte 0,8417 bei 0°) mit Phosphorchlorid. Das Isodibutol betrachtet Er als einen tertiären Alkohol $(CH_3)_3{\equiv}C \cdot CH_2 \cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2}{OH}$, weil das *Jodür* $C_8H_{17}J$ nach der Reaction von V. Meyer (3) weder eine Nitrolsäure noch ein Pseudonitrol lieferte. — Für die bei der Oxydation entstehende, nicht ohne Zersetzung destillirende *Octylsäure* $C_8H_{16}O_2$ macht Er die Formel

$$(CH_3)_3{\equiv}C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagdown\!\diagup}{CH_2} \quad \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{-}CH_2}{|\;\;\;COOH}$$

wahrscheinlich. Das *Keton* $C_7H_{14}O$ zeigte den Siedepunkt 125 bis 130°, lieferte mit Natrium beim Erwärmen eine Verbindung und wurde zu Trimetylessigsäure und Essigsäure oxydirt.

H. Grimshaw (4) stellte aus Bromamyl (6 Thl.) und Natrium (1 Thl.), welche während 6 Stunden auf 140 bis 150°

(1) Ann. Chem. 189, 44; siehe auch Bull. soc. chim. [2] 27, 370 (Corresp.). — (2) JB. f. 1875, 276; f. 1876, 355. — (3) JB. f. 1874, 311. — (4) Chem. Soc. J. 1877, 2, 260; Ber. 1877, 1602 (Corresp.).

erwärmt wurden, ein bei 160° siedendes (751 mm Ba) *Diamyl* dar. Daraus erhielt Er mit Chlor ein von 198 bis 213° siedendes Chlorid, aus dem Er beim Erhitzen mit Bleiacetat und Essigsäure auf 160 bis 170° ein zwischen 198 bis 215° übergehendes Acetat (farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit) darstellte. Beim Kochen mit Aetzkali entstanden daraus bei 202 bis 203° und bei 211 bis 213° siedende Alkohole, welche durch Oxydation Essigsäure lieferten.

D. Mendelejeff (1) vermuthet, dafs das *Steinöl* seine Entstehung der Einwirkung von Wasserdampf auf glühende kohlenstoffhaltige Metalle unter Druck verdanke, entgegen der allgemein verbreiteten Ansicht, welche es durch einen Zersetzungsprocefs von Organismen gebildet betrachtet.

O. Silvestri (2) fand in einer Lava des Ortes Paternò am Fufse des Aetna ein Erdöl (1 Proc. des Gesteins) mit einem hohen Gehalt an *Paraffin* (42,79 Proc.). Aufserdem enthielt das Erdöl noch 17,97 Proc. Kohlenwasserstoff vom Siedep. 79 bis 280° und 31,95 Proc. vom Siedep. 280 bis 400°, 2,90 Proc. Asphalt mit 12 Proc. Asche und 4,39 Proc. Schwefel.

Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die *Constitution des Benzols* ist auch neuerdings wieder (3) Gegenstand von Discussionen gewesen. Nachdem die Liebermann'schen Untersuchungen dargethan haben (4), dafs bei der Oxydation des Diamidothymols keineswegs eine glatte Ueberführung der Amidogruppen in die Chinongruppen stattfindet, so hat auch Carstanjen (5) nachgewiesen, dafs ein identisches Oxythymochinon aus verschiedenen Diamidosubstitutionsproducten einerseits des Thymols, andrerseits des Cymophenols erhalten

(1) Ber. 1877, 229 (Corresp.). — (2) Gazz. chim. ital. 1877, 1; Zeitschr. Kryst. 1, 402. — (3) JB f. 1876, 358. — (4) Daselbst u. Ber. 1877, 77 u. 611. — (5) J. pr. Chem. [2] 15, 398.

werden kann. Indessen sagen neue Untersuchungen von Ladenburg (1) aus, daſs ein identisches Dioxythymochinon entsteht, je nachdem man zunächst vom Dinitrothymol ausgehend mittelst Phosphorpentachlorid ein Dinitrochlorcymol, aus diesem durch Oxydation Chloroxythymochinon und endlich daraus durch Kochen in alkalischer Lösung das Dioxythymochinon darstellt, oder ob man vom Oxythymochinon ausgehend den Körper durch langes fortgesetztes Kochen mit Kali gewinnt. Nach Ladenburg steht es somit fest, daſs zwei Wasserstoffe im Benzol gleichwerthig sind (2). — Die Untersuchungen von Fittica (3) über eine *vierte Nitrobenzoësäure* werden dabei übergangen.

A. Ladenburg (4) wendet sich in einer Notiz gegen die Angriffe von J. H. van't Hoff (5) über die von Ihm (Ladenburg) aufgestellten Benzolschemata.

Eine Abhandlung von H. E. Armstrong (6) über die *Benzolformel* Kekulé's und Ladenburg's (7) enthält nichts Bemerkenswerthes.

Mehay (8) bespricht den Kekulé'schen Benzolring und meint, daſs derselbe bessere Dienste verrichte, wenn man ihn dadurch zu einem wahren Kern mache, daſs man die an den Stellen 1 und 4, 2 und 5, sowie 3 und 6 stehenden Kohlenstoffe respective mit einander verbinde (nach einem übrigens längst einmal von Claus aufgestellten Schema). — Auf eine Entgegnung von Nölting (9) antwortet Derselbe (10).

P. T. Main (11) hat eine Betrachtung über *Benzolderivate* veröffentlicht.

O. Jacobsen (12) ist der Ansicht, daſs die Entstehung der *Benzolderivate* bei der trocknen Destillation der Steinkohlen sich durch Condensationsvorgänge des Acetylens und des Allylens erkläre.

(1) Ber. 1877, 1218. — (2) JB. f. 1874, 360; f. 1875, 294. — (3) JB. f. 1876, 585 und f. 1875, 565 und dieser Bericht : Nitrobenzoësäuren. — (4) Ber. 1877, 1154. — (5) JB. f. 1876, 365. — (6) Chem. News **35**, 61. — (7) JB. f. 1876, 365. — (8) Monit. scientif. [3] **7**, 96. — (9) Daselbst, 197. — (10) Daselbst, 335. — (11) Chem. News **36**, 262 und 270. — (12) Ber. 1877, 853.

Berthelot (1) hat durch Einwirkung von Jodwasserstoff (spec. Gew. 2,05) auf krystallisirtes *Benzol* im Verhältnifs von 20 ccm Säure zu 0,6 ccm des letzteren dieses hydrogenisirt. Man erhitzt zu dem Ende das Gemisch in einem verschlossenen Rohr auf 270° zwanzig Stunden lang. Nach der Einwirkung wird das Rohproduct mit 3 bis 4 Vol. rauchender Salpetersäure behandelt und der rückständige Kohlenwasserstoff mittelst Zinn und verdünnter Salzsäure von den letzten Spuren Nitrobenzol befreit. Das rectificirte, getrocknete und endlich destillirte Product gab bei der Analyse Zahlen, welche einer mittleren Zusammensetzung zwischen C_6H_{10} und C_6H_{12} entsprachen. Es wurde sodann mit Brom während einiger Augenblicke behandelt, der Ueberschufs des letzteren mit schwefliger Säure fortgenommen und der rückständige Kohlenwasserstoff über Potasche getrocknet und rectificirt. Dabei spaltete sich die Substanz in einen zwischen 68,5 bis 72° und 72 bis 77° siedenden Körper, von denen der erstere die Zusammensetzung C_6H_{12}, der andere indefs wieder eine mittlere zwischen C_6H_{10} und C_6H_{12} zeigte. — Wurde nun der nach Abdestillation dieser Kohlenwasserstoffe hinterbliebene Rückstand mit dem Rohproduct der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Benzol vereinigt, von neuem der Einwirkung von Jodwasserstoff bei 280° einen Tag lang ausgesetzt, so resultirte eine Masse, welche an rauchende Salpetersäure nichts abgab und bei der Rectification einen Kohlenwasserstoff der mittleren Zusammensetzung zwischen C_6H_{12} und C_6H_{14} lieferte. Dieser wurde zum dritten Male mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure bei 280° behandelt und dadurch in einen zwischen 68,5 und 70° siedenden Körper übergeführt, der ziemlich gute Zahlen für die Zusammensetzung C_6H_{14} lieferte. — Berthelot knüpft hieran theoretische Betrachtungen und hebt mit Recht hervor, dafs die Sechseckformel des Benzols mit diesen Thatsachen nicht in Uebereinstimmung gebracht werden könne.

(1) Compt. rend. 65, 831.

F. Wreden (1) theilt den Beobachtungen von Berthelot (2) entgegengesetzte Versuche mit, welche die Unhaltbarkeit des von Diesem ausgesprochenen Satzes, die *Benzolderivate* könnten durch Jodwasserstoff in gesättigte Kohlenwasserstoffe übergeführt werden, darthun. — *Benzol* wird durch Jodwasserstoff nach Ihm so gut wie nicht, selbst nach achtundvierzigstündigem Erhitzen auf 280°, angegriffen. — *Phenol* verhält sich ähnlich. — Die Behandlung des *Toluols* mit rauchender Jodwasserstoffsäure (0,6 ccm Kohlenwasserstoff mit 20 ccm bei 0° rauchender Säure) unter den von Berthelot gegebenen Versuchsbedingungen lieferte Wreden einen Kohlenwasserstoff C_7H_{14}, das *Hexahydrotoluol*, der zwischen 94 und 100° siedete, die Dampfdichte 3,36 (berechnet 3,38), sowie das spec. Gew. 0,772 bei 0° und 0,758 bei 20° (bezogen auf Wasser von 0°) besafs. Das Hexahydrotoluol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die von Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, beim Erwärmen indefs zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird. — *Isoxylol* (3 ccm Kohlenwasserstoff auf 10 ccm bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und 0,5 g amorphen Phosphor) liefert bei fünfzigstündigem Erhitzen anfangs auf 150 bis 170°, später nach Auftreten von freiem Jod auf 280° *Hexahydroïsoxylol.* — Die *Camphersäure* endlich konnte Wreden nicht in den von Berthelot erhalten Kohlenwasserstoff C_8H_{18} (3) überführen, selbst wenn er sorgfältig die durch Letzteren gestellten Reactionsbedingungen einhielt. Im Gegentheil entstand auf diese Weise nur das *Hexahydroïsoxylol* (4), welches bei 116 bis 120° siedete; die Dampfdichte 3,92 (berechnet 3,87) und das spec. Gew. 0,781 bei 0° und 0,765 bei 20° (bezogen auf Wasser von 0°) besafs. Dasselbe verwandelte sich durch Salpetersäure in gelinder Wärme in *Trinitroisoxylol*, mit rauchender Schwefelsäure gab er beim Erwärmen unter Entbindung von schweflicher Säure eine Sulfosäure. Mit Brom, Jod und chroms. Kali konnten

(1) Ber. 1877, 712 u. 2241; Ann. Chem. 187, 153. — (2) JB. f. 1876, 365. — (3) Daselbst und JB. f. 1871, 643. — (4) JB. f. 1871, 642 u. JB. f. 1875, 373.

aus ihm keine gut charakterisirten Körper sowie durch Leiten in Dampfform über glühendes Bleioxyd keine einfachen Umsetzungsproducte erhalten werden.

F. Wreden und B. Znatowicz (1) haben auch das *Naphtalin* der Einwirkung von Jodwasserstoff nach Berthelot (2) unterworfen. 3 g Naphtalin wurden mit 45 ccm bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure 50 Stunden lang bis auf 280° erhitzt. Sie erhielten dadurch *Hexahydrocymol* ($C_{10}H_{20}$), welches aus dem Rohproduct durch Fractioniren und Destilliren der bei 150 bis 160° siedenden Fraction über Natrium gereinigt werden konnte. Der reine Körper hat den Siedepunct zwischen 153 und 158°, die Dampfdichte 4,42 (berechnet 4,84) und ist im Uebrigen eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von petroleumartigem Geruch, welche sich gegen Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure oder ein Gemenge von beiden bei gewöhnlicher Temperatur fast indifferent verhält. Brom zersetzt den Kohlenwasserstoff allmählich unter Bromwasserstoffentwicklung, ohne dafs zugleich Brom aufgenommen wird.

Nach Schmid (3) entsteht durch Einwirkung von *Chlorschwefel* auf *Benzol* bei höherer Temperatur *Monochlorbenzol*, neben Salzsäure und freien Schwefel.

R. Otto (4) giebt eine Vorschrift an für die Darstellung von *Benzolsulfhydrat*. Man trägt rohes benzolsulfinsaures Zink(5) allmählich unter Abkühlung in ein Gemisch aus Zink und Salzsäure ein, das lebhaft Wasserstoff entwickelt. Da bei dieser Reaction aufser dem Sulfhydrat *Benzoldisulfid* gebildet wird, so kommt es darauf an, auch dieses in das Sulfhydrat überzuführen. Diefs geschieht mittelst Zinkstaub, nachdem die Einwirkung des Wasserstoffs so lange gedauert hat, bis alle Sulfinsäure in Sulfhydrat und Disulfid umgewandelt ist. Der Zinkstaub wird der noch wenig freie Säure enthaltenden Flüssigkeit im Ueberschufs und unter Erwärmen zugefügt, und destillirt man nach vollen

(1) Ann. Chem. 187, 164. — (2) JB. f. 1867, 709. — (3) Ber. 1877, 403. — (4) Ber. 1877, 939. — (5) JB. f. 1876, 626.

der Reaction unter Zugabe von Salzsäure das Sulfhydrat ab. Letzteres entsteht aus dem Disulfid nach der Gleichung :

$$(C_6H_5)_2S_2 + Zn = \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\Zn\end{matrix}\right\}S_2.$$

Digerirt man nach S. Gabriel (1) das Bleisalz des *Benzoldisulfhydrats* vom Schmelzpunkt 27° (Metaverbindung) mit dem einem zweifachen Molekül entsprechenden Gewichtstheil Jodcyan, so erfolgt bei 100° nach einigen Stunden völlige Umsetzung unter Abscheidung von Jodblei und Bildung von (Meta-) *Disulfocyanbenzol* [$C_6H_4(CNS)_2$]. Dieses wird mittelst Ausfällen durch Wasser und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol rein erhalten. Es bildet sodann farblose glasglänzende, bei 54° schmelzende Nadeln, die in heifsem Alkohol, Benzol, Aether, Nitrobenzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff leicht, schwieriger in kaltem Alkohol löslich sind. Die Verbindung kann von kalter conc. Schwefelsäure ohne Veränderung gelöst und aus der Lösung durch Wasser wieder ausgefällt werden; von der heifsen Säure wird sie zerstört. Mit Salpeterschwefelsäure verwandelt sie sich in *Nitrodisulfocyanbenzol*, einen bei 150 bis 150,5° schmelzenden, aus heifsem Alkohol in gelben Nadeln krystallisirenden Körper. Derselbe ist in kaltem Alkohol oder Schwefelkohlenstoff kaum, ziemlich in heifsem Alkohol sowie Eisessig und leicht löslich in heifsem Nitrobenzol.

F. Wreden (2) erhielt das *Tetrahydroïsoxylol* (3) (C_8H_{14}) durch unvollständige Reduction der Camphersäure. Diefs geschieht entweder durch Salzsäure, wobei man anfangs Mesocamphersäure (4) erhält, oder durch Jodwasserstoff. In beiden Fällen erhält man als Nebenproduct einen *Kohlenwasserstoff*, C_8H_{16}. Nach der ersteren Methode erhitzt man 7 g Camphersäure mit 15 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure 10 bis 12 Stunden lang auf 200°. Das zum Schlufs mittelst Natrium gereinigte Rohproduct siedet zwischen 118 und 122° und ist der Analyse sowie der

(1) Ber. 1877, 184. — (2) Ann. Chem. 187, 168. — (3) JB. f. 1871, 640. — (4) Daselbst, 648.

Dampfdichte zufolge ein Gemisch von annährend gleichen Theilen C_8H_{14} und C_8H_{16}. Ergiebiger ist die Ausbeute am Kohlenwasserstoff C_8H_{14} durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Camphersäure. Es werden dazu 8 g der letzteren mit 12 ccm destillirter Jodwasserstoffsäure 12 Stunden lang bei 200° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt und wird das Rohproduct mittelst Destilliren im Wasserdampfstrom und Behandeln mit alkoholischem Kali gereinigt. Der Kohlenwasserstoff siedet sodann zwischen 118 und 120°; er giebt mit Chromsäure (5procentiges Chromsäuregemisch) auf dem Wasserbade während circa 100 Stunden oxydirt *Isophtalsäure* und *Terephtalsäure* neben Essigsäure und Kohlensäure sowie wahrscheinlich Isotoluylsäure. Erwärmt man den Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 119° mit Salpeterschwefelsäure, so erhält man *Trinitroïsoxylol* (1). Danach ist der Körper C_8H_{14} Tetrahydroïsoxylol und betrachtet Wreden demzufolge die *Camphersäuren* als Dicarbonsäuren entweder dieses Kohlenwasserstoffs oder des von Moitessier (2) beschriebenen isomeren.

E. Paternò und P. Spica (3) erhielten *normales Propylbenzol* (4) $C_6H_5C_3H_7$ durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzylchlorid. Man verwendet zweckmäfsig etwa 60 g des letzteren und läfst dieses tropfen auf das gelinde erwärmte Zinkäthyl; der neue Körper wird durch Zersetzung mit Wasser, Destilliren im Wasserdampfstrom, Trocknen und Fractioniren, endlich über Natrium, gereinigt. Er siedet bei 156,5 bis 158,5° (corr.) und hat das spec. Gew. 0,881 bei 0°. Erwärmt man den Kohlenwasserstoff mit Schwefelsäure (50 g auf ein Gemisch von 40 g gewöhnlicher und 55 g rauchender Schwefelsäure), so lassen sich zwei isomere *Propylbenzolsulfosäuren* erhalten, von denen das *Baryumsalz* der *α-Säure* wasserfrei ist und in fettigen Lamellen krystallisirt, während dasjenige der *β-Säure* mit 2 Mol. Wasser in mikroskopischen Prismen anschiefst und löslicher ist als jenes.

(1) JB. f. 1872, 367. — (2) Daselbst und JB. f. 1866, 410. — (3) Gazz. chim. ital. 1877, 21; Ber. 1877, 294 (Corresp.). — (4) Fittig, Schaeffer und König, JB. f. 1869, 417.

Das *α-Bleisalz* krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in Schuppen; es ist weit löslicher als das *β-Bleisalz*, das 2 Mol. Wasser enthält. — Mittelst der Kalischmelze läfst sich aus dem α-propylbenzolsulfos. Kalium ein *Propylphenol* bereiten, welches isomer mit dem früher von Ihnen beschriebenem Cumophenol (1) zu sein scheint. Es siedet gegen 230° und giebt ein bei 210 bis 215° siedendes *Methylderivat*.

O. Jacobsen (2) machte neue Angaben über das *Phoron-Cumol* (3). Dasselbe wurde aus dem Aceton-Phoron mittelst Phosphorsäureanhydrid gewonnen und zwar der Art, dafs man auf 75 g des letzteren, welches mit dem doppelten Gewichtstheil ausgeglühtem Quarzsand vermischt war, 100 g Phoron verwendete. Das Gemenge wurde im Sandbade langsam bis zur Trockne destillirt und das Destillat fractionirt. Es zeigte sich dabei, dafs der gröfste Theil des letzteren aus *Pseudocumol* bestand, welches zum Theil mittelst Salpeterschwefelsäure in Trinitropseudocumol (4), zum Theil mittelst gewöhnlicher Schwefelsäure in Pseudocumolsulfosäure (5) übergeführt wurde. Die Derivate zeigten sich identisch mit den direct aus Steinkohlenpseudocumol bereiteten, und um die Identität des letzteren mit dem in Rede stehenden Phoron-Cumol völlig zu beweisen, stellte Jacobson mittelst des aus diesem gewonnenen Sulfamids, welches die Eigenschaften des früher beschriebenen Körpers derselben Zusammensetzung (6) (Schmelzpunkt 174 bis 176°) zeigte, den reinen Kohlenwasserstoff ab (6) und oxydirte diesen durch Schütteln mit einer warmen Lösung von Kaliumpermanganat. Es entstand so *Xylidinsäure* (7), welche durch die charakteristischen Eigenschaften ihres Zinksalzes erkannt wurde. — Behandelt man das Aceton-Phoron statt mit Phosphorsäureanhydrid mit Schwefelsäure, so wird, wie schon Claisen (8) angegeben, *Mesitylen* gebildet. Nach Jacobsen werden dazu zweckmäfsig 100 g Phoron mit 80 g gewöhnlicher Schwefelsäure und Sand zu einem dünnen Brei gemengt.

(1) JB. f. 1876, 455. — (2) Ber. 1877, 855. — (3) JB. f. 1868, 620. — (4) Daselbst, 366. — (5) JB. f. 1876, 394. — (6) Daselbst, 398. — (7) JB. f. 1868, 370. — (8) JB. f. 1874, 530.

A. Atterberg (1) untersuchte die *Terpene* des schwedischen Holztheers aus Pinus sylvestris. Es gelang ihm, im Wesentlichen zwei Kohlenwasserstoffe, das *Australen* und das *Sylvestren* daraus abzuscheiden mittelst sorgfältig ausgeführter fractionirter Destillation. Australen ($C_{10}H_{16}$) besitzt den Siedepunkt 156,5 bis 157,5°, das spec. Gew. 0,8631 bei 16°, das Rotationsvermögen + 36,3° (am Wild'schen Apparat) und ist im Uebrigen eine farblose Flüssigkeit von Terpentinölgeruch. Gegen gewöhnliche Reagentien verhält es sich wie Terpentinöl. Behandelt man es unter guter Kühlung mit Chlorwasserstoff, so entsteht ein festes *Chlorhydrat*, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, federförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 131° und dem Rotationsvermögen in alkoholischer Lösung von + 29,8 bildet. Dasselbe wird weder durch Wasser noch alkoholisches Kaliumhydroxyd selbst bei 100° angegriffen, durch Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung zum Theil in Dichlorhydrat übergeführt. Ein flüssiges vielleicht *isomeres Chlorhydrat* des Australens wird als Nebenproduct bei der Bereitung des festen gewonnen; dasselbe scheint unbeständiger als dieses zu sein. Nach Atterberg ist das Australen chemisch identisch mit dem *Terebenthen* (2) aber davon unterschieden durch seine rechtsdrehende Eigenschaft und vielleicht völlig identisch mit dem *Australen* Berthelot's (3). — *Sylvestren* ($C_{10}H_{16}$) ist eine farblose, zwischen 173 und 175° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,8612 bei 16° und dem Rotationscoëfficienten + 19,5° für Natriumlicht. Das *Dichlorhydrat,* welches man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von Sylvestren gewinnt, krystallisirt in glänzenden breiten platten Nadeln oder stabförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 72 bis 73°. Dasselbe wird durch Wasser von 100° ziemlich bedeutend angegriffen, durch alkoholische Kalilauge fast völlig zersetzt unter Bildung von Chlorkalium. Bei der letzteren Reaction tritt außer-

(1) Ber. 1877, 1202. — (2) Riban, JB. f. 1874, 398. — (3) JB. f. 1862, 457.

dem ein nach Pelargonium riechendes Oel auf, das gleichfalls durch Behandeln des Dichlorhydrats mit Anilin entsteht; es scheint eine Terpinol ähnliche Substanz ($4 C_{10}H_{16} + H_2O$) zu sein, die mit Chlorwasserstoff wieder das Dichlorhydrat zurückbildet.

Die im JB. f. 1876, 400 erwähnte Abhandlung von G. Papasogli über *Terpentinöl* hat auch anderen Orts (1) einen Auszug gefunden.

G. Schultz (2) berichtet über die Zersetzung des *Terpentinöls* durch starke Hitze (3). Der zu dem Zwecke dienende Apparat bestand aus einer eisernen, im Hofmann'schen Gasofen zur dunklen Rothgluth erhitzten Röhre und einer Vorlage, an welcher mittelst des Tubulus ein weites Glasrohr angebracht war. Die in der Vorlage sich ansammelnde Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen und dadurch erhalten : *Benzol* (Fraction 80 bis 100°), *Toluol* (109 bis 114°), (Meta-)*Xylol* (140 bis 142°), *Naphtalin* (200 bis 260°), *Anthracen* und *Phenanthren* (300 bis 320°), die durch Krystallisation aus Alkohol, wobei sich zuerst das Anthracen ausschied, getrennt wurden, sowie endlich *Methylanthracen* (320 bis 360°). Letzteres wurde nicht scharf genug nachgewiesen. Außerdem trat in den Fractionsproducten unverändertes Terpentinöl auf.

P. Jannasch (4) hat die Synthese des *Durols* (5) aus Dibromparaxylol verwirklicht. Letzteres war aus reinem mittelst festen Dibrombenzols gewonnenen Paraxylol bereitet nach der Fittig'schen Synthese und den Mengenverhältnissen : 50 g Dibrombenzol, 80 g Jodmethyl und 25 g Natrium. Das Paraxylol wurde mit Hülfe von Jodzusatz in das Dibromderivat (Schmelzpunkt 75,5°) übergeführt und dieses nach der für die Darstellung des β-Tetramethylbenzols (6) angegebenen Methode methylirt (25 g Dibromparaxylol, 40 g Jodmethyl und 11 g Natrium).

(1) Ber. 1877, 84 (Corresp.). — (2) Ber. 1877, 113. — (3) JB. f. 1876, 402. — (4) Ber. 1877, 1354. — (5) JB. f. 1874, 394. — (6) JB. f. 1875, 389.

R. Meyer (1) brachte eine Notiz über ein isomeres *Cymol (Isopropyltoluol)*.

Das von B. Radziszewski (2) unter dem Namen *Phenylbutyl (normales)* erhaltene isomere *Cymol* ist auch von Balbiano (3) aus Brombenzol und normalem Butylbromür erhalten worden.

Die Arbeit von A. Atterberg (4) über *Naphtalinderivate* und deren Constitution ist auch anderweitig (5) im Druck erschienen.

F. Wreden und B. Znatovich (6) theilen etwas Näheres über *Hexa-* und *Octohydronaphtalin* (7) mit. Hexahydronaphtalin ($C_{10}H_{14}$) ist eine zwischen 195 und 200° destillirende, terpentinähnlich riechende Flüssigkeit; Octohydronaphtalin ($C_{10}H_{16}$) hat die gleichen Eigenschaften und den Siedepunkt zwischen 185 und 190°.

E. Paternò und P. Spica (8) berichten Näheres über das *Propylisopropylbenzol* (9). Dasselbe siedet zwischen 211 und 213° (corr. bei 745 mm) und hat das spec. Gew. 0,8713 bei 0°. Durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure (4 Vol. mit 6 bis 7 Vol. Wasser) wird es in zwei Säuren übergeführt, von denen die eine, in Benzol löslichere, *Propylbenzoësäure* ($C_3H_7 . C_6H_4 . COOH$), ein Isomeres der Cuminsäure, die andere *Homoterephtalsäure* $\left(C_6H_4 \langle {CH_2COOH \atop COOH} \right)$ ist. Erstere bildet farblose glatte Nadeln, die sich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in Wasser schwierig lösen, bei 138 bis 139° schmelzen und ein *Baryumsalz* mit 2 Mol. Wasser $[(C_6H_4 . C_3H_7 . COO)_2Ba + 2 H_2O]$ geben. Das *Silbersalz* hat die Formel $C_3H_7 . C_6H_4 . COOAg$, das *Ammoniumsalz* ist in Wasser, Alkohol sowie Aether löslich und fällt in concentrirter Lösung die Lö-

(1) Ber. 1877, 1274 (Corresp.). — (2) JB. f. 1876, 399 und Ber. 1877, 890. — (3) Ber. 1877, 296 (Corresp.). — (4) JB. f. 1876, 406. — (5) Bull. soc. chim. [2] 26, 561; 27, 405 u. 409. — (6) Bull. soc. chim. [2] 28, 111 (Corresp.). — (7) JB. f. 1876, 408. — (8) Gazz. chim. ital. 7, 361; Ber. 1877, 1746 (Corresp.). — (9) JB. f. 1876, 415.

sungen der Schwermetallsalze. — Die Homoterephtalsäure bildet ein schwach gelbliches, ohne zu schmelzen sublimirbares, in fast allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, das ein Silbersalz der Formel $C_9H_6O_4Ag_2$ und ein Barymsalz $C_9H_6BaO_4 + {}^3/_2 H_2O$ giebt.

V. Meyer und C. Petri (1) sowie F. V. Spitzer (2) führen aus, dafs der früher von V. Meyer und Spitzer beschriebene Kohlenwasserstoff *Aetherpen* (3) nicht existirt, dafs vielmehr bei der besagten Reaction ein *isomeres Terpen* gebildet wird. Dasselbe entsteht nach Spitzer auch durch Einwirkung von Natrium allein auf Campherchlorid, welches in absolutem Aether gelöst ist, sowie nach Meyer und Petri durch Behandeln von Campherchlorid mit Natrium und Aethyljodid, ein offenbarer Beweis, dafs dabei das letztere nicht mit in Reaction tritt.

W. H. Perkin (4) erhielt aus Homologen der *Zimmtsäure* (5) einige neue *Kohlenwasserstoffe*. Zur Darstellung derselben wurde im Allgemeinen derart verfahren (6), dafs die Bromwasserstoffadditionsproducte der betreffenden Säuren mit kohlens. Natron zersetzt wurden, wodurch dieselben nicht allein Bromwasserstoff, sondern auch Kohlensäure verloren. Die Bereitung der Additionsproducte gelang mittelst rauchender wässeriger Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,74, mit welcher die fein zertheilten Körper mehrere Tage lang in Berührung blieben. Statt der wässerigen Lösung liefs sich auch eine durch Eisessig bewirkte verwenden. Uebrigens zerfallen auch die neuen Säuren für sich erhitzt in die bezüglichen Kohlenwasserstoffe neben Kohlensäure, doch wurde eine Bereitungsmethode derselben nur in den wenigsten Fällen darauf gegründet. Die gewonnenen Kohlenwasserstoffe kann man zweckmäfsig zur Reinigung mit Wasserdampf destilliren. — *Isopropylvinylbenzol* $[C_6H_4(C_3H_7) . CH{=}CH_2]$ aus *Hydrobromcumenylacrylsäure* $(C_{12}H_{15}BrO_2)$. Die Säure bildet glän-

(1) Ber. 1877, 990. — (2) Daselbst, 1084. — (3) JB. f. 1876, 400. — (4) Chem. Soc. J. 1877, 2, 660; Chem. News 36, 211. — (5) Dieser Bericht: aromatische Säuren. — (6) Siehe Binder diesen Bericht: Zimmtsäure.

zende Krystalle aus ätherischer Lösung, welche in Aether und Alkohol leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 85 bis 87° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Abgabe von Bromwasserstoffsäure; kocht man sie mit Wasser, so zerfällt sie der Hauptsache nach in Bromwasserstoff und *Cumenylacrylsäure*. Der Kohlenwasserstoff siedet bei 203 bis 204° und polymerisirt sich bei dieser Temperatur. Sein spec. Gew. beträgt 0,8902 bei 15°. Das polymere Product bildet sich auch durch Erhitzen des flüssigen Körpers während weniger Stunden auf 150° oder Hinstellen desselben bei Gegenwart des Tageslichtes ein paar Monate hindurch in gewöhnlicher Temperatur. Ersteres stellt eine feste durchscheinende glasartige Masse vor, welche sich bei starkem Erhitzen wieder in den gewöhnlichen Kohlenwasserstoff verwandelt. Chromsäure greift den letzteren nur in der Wärme an, Jod verwandelt ihn in der Hitze in eine zähe Masse, rauchende Salpetersäure wirkt mit großer Heftigkeit auf ihn ein. Das *Dibromür* ($C_{11}H_{14}Br_2$) bildet sich aus dem Isopropylvinylbenzol durch Schütteln mit Brom und Wasser; aus Alkohol krystallisirt es in schönen glänzenden farblosen Nadeln. — *Isopropylallylbenzol* [$C_6H_4(C_3H_7)CH{=}CH \cdot CH_3$] aus *Hydrobromcumenylcrotonsäure* ($C_{13}H_{17}BrO_2$). Die Säure krystallisirt in flachen schiefen Prismen, welche zwischen 148 und 150° schmelzen unter theilweiser Zersetzung und beim stärkeren Erhitzen Bromwasserstoff abgeben. In Aether ist sie sehr leicht, ziemlich in Alkohol, Benzol sowie Eisessig und schwierig in Petroleumäther löslich. Das Isopropylallylbenzol hat den Siedepunkt zwischen 229 und 230°, besitzt das spec. Gew. 0,890 bei 15° und wird bei — 15° nicht fest. Durch Erhitzen für sich selbst während sechzig Stunden auf 160 bis 200° wird es nicht verändert, jedoch augenscheinlich polymerisirt, wenn man es in einem kleinen Ueberschuſs von conc. Schwefelsäure in der Wärme auflöst und die Lösung mit Wasser verdünnt. Schüttelt man den Kohlenwasserstoff mit Bromwasser, so geht er in ein *Dibromür* von der Formel $C_{12}H_{16}Br_2$ über, das gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt in schönen dünnen Tafeln erscheint vom Schmelzpunkte 59°. In kochendem Alkohol, Aether und Petroleumäther ist es leicht

löslich; durch alkoholisches Kali wird es rasch zersetzt. — *Isopropylbutenylbenzol* [$C_6H_4(C_3H_7)$. CH=CH . CH_2 . CH_3] aus *Hydrobromcumenylangelicasäure* ($C_{14}H_{19}BrO_2$). Diese Säure stellt flache Prismen vor, die in Aether leicht, in Alkohol ziemlich löslich sind und sich beim Erhitzen unter Abgabe von Bromwasserstoff zersetzen. Der daraus erhaltene Kohlenwasserstoff ist ein farbloses, bei 242 bis 243° siedendes Oel von aromatischem Geruch und dem spec. Gew. 0,8875 bei 15°. Sechzig Stunden lange Erhitzung auf 160 bis 200° verändert ihn nicht, an der Luft verharzt er. Schüttelt man ihn mit conc. Schwefelsäure, so löst er sich unter Erwärmen auf und fällt aus dieser Mischung durch Zusatz von Wasser als eine dicke ölige Masse aus, die wahrscheinlich den polymerisirten Kohlenwasserstoff darstellt. Von rauchender Salpetersäure wird er heftig angegriffen. *Isopropylbutenylbenzoldibromür* ($C_{13}H_{18}Br_2$) bildet sich auf analoge Weise wie die oben erwähnten Dibromüre. Aus kochendem Alkohol krystallisirt es in durchscheinenden, bei 77° schmelzenden Tafeln. In letzterem sowie in Benzol, Aether und Petroleumäther löst es sich leicht und mit alkoholischem Kali wird es unter Abscheidung von Bromkalium zersetzt. — Im Anschluſs an obige Untersuchungen bespricht Perkin Darstellung und Eigenschaften von *Allylbenzol* und *Butenylbenzol*, von denen das erstere mit dem von Rügheimer (1) aus Zimmtalkohol mittelst nascirenden Wasserstoffs erhaltenen identisch sein dürfte, das zweite hingegen mit dem von Aronheim (2) dargestellten augenscheinlich isomer ist. Das Allylbenzol (C_6H_5 . CH=CH . CH_3) wurde in analoger Weise wie die vorher beschriebenen Kohlenwasserstoffe aus *Hydrobromphenylcrotonsäure* bereitet. Es siedet bei 174 bis 175° und hat ein spec. Gew. von 0,918 bei 15°. Nach sechzigstündigem Erhitzen zwischen 160 und 200° zeigt es keine Veränderung, bei — 15° erstarrt es nicht. Von conc. Schwefelsäure wird der Kohlenwasserstoff unter Gelbwerden nur wenig gelöst. Verdünnt man indeſs das mit der Säure versetzte

(1) JB. f. 1873, 360. — (2) JB. f. 1872, 371.

Allylbenzol mit Wasser, so scheidet sich ein dickes Oel ab, offenbar verändertes Allylbenzol. Das *Dibromür*, in einer für die oben beschriebenen Bromüre angegebenen analogen Weise dargestellt, krystallisirt sehr schwierig. Zu seiner Reinigung wird das Rohproduct am besten in eine Kältemischung gestellt und werden die abgeschiedenen Krystalle ausgeprefst und aus Alkohol umkrystallisirt. Das reine Allylbenzoldibromür ($C_9H_{10}Br_2$) bildet Nadeln, die bei 67° schmelzen, in heifsem Alkohol leicht löslich sind und mit alkoholischem Kali sich unter Abscheidung eines bromhaltigen Oeles zersetzen. — Das erhaltene *Butenylbenzol* ($C_6H_5 . CH{=}CH . CH_2 . CH_3$) siedete zwischen 186 und 187° und gab mit Bromwasser versetzt ein bei 67° schmelzendes *Dibromür*.

Aehnlich wie die besprochenen Homologen der Zimmtsäure zersetzen sich nach W. H. Perkin (1) die Homologen der *Anissäure* (2). — Durch Erhitzen von *Methylparaoxyphenylacrylsäure* in einer Retorte bildet sich *Paravinylanisoïl* [$C_6H_4(OCH_3)$. $CH{=}CH_2$]. Durch Destillation mittelst Wasserdampf gereinigt stellt dasselbe eine zwischen 201 und 202° siedende Flüssigkeit vor, welche die Eigenschaft besitzt, sowohl bei seinem Siedepunkte als auch durch Erhitzen während einiger Stunden auf 150° sich in eine feste durchscheinende Substanz, offenbar ein Polymeres, zu verwandeln. Bei — 1 bis 2° erstarrt sie krystallinisch; mit Bromwasser giebt sie ein *Bromür*. Dieser Kohlenwasserstoff konnte nicht aus dem Bromwasserstoffadditionsproduct der erwähnten Säure bereitet werden, da diese durch Bromwasserstoff ein solches nicht bildet. — *Anethol* = *Parallylanisoïl* [$C_6H_4(OCH_3)$. $CH{=}CH$. CH_3] wurde durch Erhitzen von *Methylparaoxyphenylcrotonsäure* gewonnen. Das Rohproduct wird durch Fractioniren, Einstellen der Destillate in eine Kältemischung, Abpressen und Krystallisiren aus Alkohol gereinigt. Dasselbe Anethol, welches sich mit dem bekannten (3) identisch

(1) Chem. Soc. J. 1877, 2, 668. — (2) Dieser Bericht : Säuren, aromatische. — (3) JB. f. 1876, 456.

erwies, liefs sich auch aus der mit Bromwasserstoff behandelten Methylparaoxyphenylcrotonsäure nach der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Weise, jedoch nur aus dem oberflächlich durch Abgiefsen gereinigten Reactionsproduct erhalten, da dieses sich schon mittelst Wasser zersetzte. — *Parabutenylanisoïl* [$C_6H_4(OCH_3)$. CH=CH . CH_2 . CH_3] entsteht aus der *Methylparaoxyphenylangelicasäure* oder ihrem Hydrobromderivat. Der Kohlenwasserstoff besteht aus einer bei 17° schmelzenden schönen krystallinischen Substanz, vom Siedepunkt zwischen 242 und 245° und dem spec. Gew. 0,9733 bei 30°. — Endlich bespricht Perkin die *Constitution* der in Rede stehenden Kohlenwasserstoffe, welcher durch die hier beigegebenen Formeln Rechnung getragen wurde und erwähnt, dafs nur die Vinyl enthaltenden Homologe der Polymerisation fähig seien, sowie die Regelmäfsigkeit in den Siedepunkten derselben.

Nach einer Mittheilung von Schmitz (1) durch R. Fittig ist das von Letzterem dargestellte *Diphenylenmethan* (2) identisch mit *Fluoren* (3).

Nach W. Knecht (4) ist die Dampfdichte des *Fluorens* = 5,77, welche Zahl zur Formel $C_{13}H_{10}$ für dasselbe führt.

A. Arzruni (5) hat den von C. de la Harpe und W. A. van Dorp (6) dargestellten Kohlenwasserstoff $C_{13}H_8$ krystallographisch untersucht. Das Krystallsystem ist rhombisch (a : b : c = 0,487 : 1 : 0,527. Vorherrschend sind die Flächen m ∞P, d $P\breve{\infty}$ und b $\infty P\breve{\infty}$. Die Combinationskante von m bis b ist durch die prismatischen Formen n $\infty P\breve{2}$ und l $\infty P\breve{3}$ abgestumpft, während zwischen d und b noch die Fläche k $2P\breve{\infty}$ auftritt. — Der geringen Durchsichtigkeit der Krystalle wegen konnte in optischer Beziehung nur constatirt werden, dafs die Auslöschungsrichtungen auf den drei Symmetrieebenen mit den Symmetrieverhältnissen des rhombischen Krystallsystems im Einklange stehn.

(1) Ber. 1877, 2144. — (2) JB. f. 1873, 374. — (3) JB. f. 1876, 417. — (4) Ber. 1877, 2074. — (5) Zeitschr. Kryst. 1, 447. — (6) JB. f. 1875, 400.

Nach W. Knecht (1) ist die Dampfdichte des *Stilbens* ($C_{14}H_{12}$) = 6,42 (berechnet 6,23).

Th. Carnelley (2) berichtet über die Oxydation des *Ditolyls*, sowohl des festen als des flüssigen (3). Das rohe Ditolyl wurde zu einer bei 270 bis 290° siedenden Fraction gebracht, aus welcher sich Krystalle vom festen Ditolyl absonderten, die sich durch Einstellen der Masse in eine Kältemischung nicht vermehrten und zur Reinigung zweimal nach der Befreiung von der flüssigen Modification aus heifsem Alkohol umkrystallisirt wurden. Das reine feste Ditolyl schmolz bei 119 bis 120° und bildete harte weifse glänzende Tafeln. Das restirende flüssige Ditolyl wurde in zwei Fractionen vom Siedepunkt 270 bis 280° und 280 bis 290° getheilt. Diese Portionen wurden getrennt oxydirt. — I. Das *feste* Ditolyl lieferte bei der *unvollständigen* Oxydation als Hauptproduct *Tolylphenylcarbonsäure* (CH_3-C_6H_4-C_6H_4-COOH), welche durch den Schmelzp. (243 bis 244°) und die Analyse ihres Silbersalzes charakterisirt wurde. Zur Oxydation wurde 1,147 g des Kohlenwasserstoffs in einem Gefäfs in Eisessig aufgelöst, darauf 2,294 g Chromsäure der Lösung allmählich unter häufigem Umschütteln hinzugefügt. Nach einer heftigen Reaction wird die Masse eine Stunde lang gekocht und sodann durch Eingiefsen in Wasser ausgefällt. Das Präcipitat wäscht man zur Reinigung mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um. Die *vollständige* Oxydation des festen Ditolyls wurde von Carnelley nicht ausgeführt. Indessen hat Doebner (3) dasselbe durch einen Ueberschufs von Chromsäure in Diphenyldicarbonsäure verwandelt, wodurch dem ersteren Körper, zumal in Anbetracht der Darstellung der Tolylphenylcarbonsäure aus demselben durch Carnelley, die Constitution

$$\begin{array}{l} C_6H_4\text{-}CH_3 \\ | \\ C_6H_4\text{-}CH_3 \end{array}$$

zukommt. — II. Das *flüssige* Ditolyl vom Siedepunkte

(1) Ber. 1877, 2074. — (2) Chem. Soc. J. 1877, **2**, 658; Chem. News **36**, 211. — (3) Fittig, JB. f. 1866, 586; Zincke, JB. f. 1871, 451; Doebner, JB. f. 1876, 420.

280 bis 290° wurde in dreierlei Weisen oxydirt, mittelst verschieden grofser Mengen von Chromsäure. Verwendet man auf 2,15 g in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoffs 6,14 g Chromsäure, die zweckmäfsig allmählich der Reactionsmasse hinzugefügt wird und behandelt diese im Uebrigen wie oben für die Oxydation des festen Ditolyls angegeben, so läfst sich mittelst Ueberführung in das Ammoniumsalz aus dem Rohproduct eine Säure gewinnen, welche der Analyse ihres *Silber*salzes zufolge eine *Tolylphenylcarbonsäure* ist, jedoch ihrer Eigenschaften wegen als mit der oben erwähnten bekannten Säure derselben Zusammensetzung *isomer* zu betrachten ist. Sie schmilzt bei 176° und ist in Wasser wie in kaltem Alkohol nicht, hingegen löslich in heifsem Alkohol (ihr Isomeres ist zum Unterschiede in heifsem Wasser schwierig löslich und schmilzt bei 243 bis 244°). Oxydirt man 2,2 g des Kohlenwasserstoffs in der angegebenen Art mit 15,5 g Chromsäure, so kann eine Masse gewonnen werden, aus der sich durch Ammoniak eine Säure ausziehen läfst, die zur Reinigung mit wenig Alkohol ausgekocht einen Rückstand giebt, der im trocknen Zustande ohne vorher zu schmelzen sublimirt. Dieser erwies sich als eine Säure und durch die Analyse ihres *Silber*salzes als eine *Diphenyldicarbonsäure*, die ihrer angegebenen Eigenschaft nach als *isomer* mit der gewöhnlichen zu gelten hat. In der alkoholischen Mutterlauge von der Reindarstellung der Dicarbonsäure verblieb ein wenig unreine Substanz, die bezüglich ihrer Eigenschaften die oben beschriebene Tolylphenylcarbonsäure sein dürfte. Bei der vollständigen Oxydation endlich des in Frage stehenden flüssigen Ditolyls entsteht *Terephtalsäure*. Zu dem Ende werden 2,2 g desselben mit Hülfe von 24 g Chromsäure oxydirt. Die Terephtalsäure wurde an ihren Eigenschaften und an ihrem Silbersalz erkannt. — III. Die Fraction vom Siedepunkt 270 bis 280° des flüssigen Ditolyls gab bei der Oxydation dieselben Resultate wie diejenige vom Siedepunkt 280 bis 290°. — Im Anschlusse hieran ergeht sich Carnelley in der Frage über die *Constitution* der zwei besprochenen Ditolyle, woraus wir nur hervorheben wollen,

dafs nach Ihm das feste Ditolyl als *Dipara-*, das isomere flüssige als *Orthoparadimethyldiphenyl* zu betrachten ist.

A. Haller (1) hat sich vergebens bemüht, durch Einwirkung von *Chlorchromsäure* auf *Anthracen* ein gechlortes Anthrachinon zu erhalten; das Product der Einwirkung zeigte die Eigenschaften des *Anthrachinons*.

C. Wachendorff und Th. Zincke (2) berichten über einige Methylderivate des *Anthracens* (3). Dieselben wurden aus einer, dem Anthracen äufserlich sehr ähnlichen stickstofffreien, bei der Verarbeitung hochsiedender Anilinöle gewonnenen Substanz dargestellt. Letztere bestand zum gröfsten Theil aus *Dimethylanthracen* [$C_{14}H_8(CH_3)_2$] (3), das durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig, Alkohol und Benzol gereinigt wurde. Es bildet sodann bei 224 bis 225° schmelzende Krystallblättchen, die in den angegebenen Lösungsmitteln in der Hitze ziemlich, bei gewöhnlicher Temperatur wenig löslich und sublimationsfähig sind. Mit Pikrinsäure liefs sich der Kohlenwasserstoff nicht vereinigen, durch Salpetersäure wird er wahrscheinlich nur unter Bildung von Nitroproducten angegriffen. Oxydirt man ihn mit Chromsäure und Eisessig, so entstehen ein Chinon, eine Mono- und Dicarbonsäure, und zwar bei überschüssig angewendeter Chromsäure und andauerndem Kochen die letzteren in überwiegender Menge. *Dimethylanthrachinon* [$C_{14}H_6O_2(CH_3)_2$] krystallisirt aus heifsem verdünntem Alkohol in kleinen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 155°, die in höherer Temperatur in fast farblosen platten federförmig gruppirten Nadeln sublimiren. Dieselben sind in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig ziemlich leicht, ebenso in heifsem, dagegen weniger in kaltem Petroleumäther löslich. Gegen Zinkstaub und Kali verhält sich dieses Chinon wie das Anthrachinon. Die Carbonsäuren werden mit Hülfe des Verhaltens der Methylanthrachinoncarbonsäure, ein in überschüssiger Natron- oder Kalilauge sehr

(1) Compt. rend. 84, 558 und 703. — (2) Ber. 1877, 1481. — (3) Siehe van Dorp, JB. f. 1872, 426.

schwer lösliches Natrium- resp. Kaliumsalz zu bilden, getrennt. Man löst daher das Säuregemisch in kohlens. Natron und fällt in concentrirter Lösung das Salz der Methylanthrachinoncarbonsäure $\left[C_{14}H_6O_2\begin{cases}COOH\\CH_3\end{cases}\right]$ durch festes Alkali aus. Aus dem gallertartigen Niederschlag scheidet man letztere durch Salzsäure ab und reinigt sie durch Lösen in Alkohol und langsames Verdunstenlassen der Lösung. Sie bildet in heifsem Alkohol und Eisessig leicht lösliche weifse Flocken, schmilzt bei 244 bis 246° und sublimirt in höherer Temperatur theilweise unzersetzt. Die *Anthrachinondicarbonsäure* $[C_{14}H_6O_2(COOH)_2]$ stellt kleine gelbliche Warzen vor, die über 300° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol schwieriger als die Monocarbonsäure löslich sind. Ihre ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum gallertartige Niederschläge. Mit Kali färbt sich die Säure violettroth. — Uebrigens verläuft die Oxydation des Dimethylanthrachinons nicht immer glatt und zwar derart, dafs dabei die Methylgruppen ganz oder theilweise oxydirt werden, so dafs unter Umständen Anthrachinon entsteht. Wird statt Chromsäure und Eisessig ein Gemenge von saurem chroms. Kalium und Schwefelsäure verwendet, so erhält man neben den beschriebenen Carbonsäuren ein *Chinon*, das nach wiederholtem Reinigen den Schmelzpunkt 178 bis 181° zeigt und offenbar verschieden von dem Dimethylanthrachinon ist. — Im Anschlufs hieran theilen Dieselben mit, dafs es Ihnen gelungen sei, aus Anilinrückständen statt des zu erhoffenden Dimethylanthracens neben einem stickstoffhaltigen, bei 187° schmelzenden Körper *Methylanthracen* (1) vom Schmelzpunkt 208 bis 210° zu erhalten. Letzteres liefert bei der Oxydation ein Chinon, das den Eigenschaften nach (Schmelzp. 160 bis 162°) mit dem *Methylanthrachinon* von O. Fischer (2) übereinstimmt.

(1) Siehe Japp und Schultz, diesen JB. S. 388. — (2) JB. f. 1875, 501.

F. R. Japp und G. Schultz (1) berichten über *Methylanthracen* (2), das sie aus dem Rohproduct für die Phenanthrengewinnung darstellten. Die dazu dienenden dunklen Massen waren durch fractionirte Oxydation mittelst zweifach chroms. Kaliums zum gröfsten Theil vom Anthracen befreit und danach im Dampfstrom destillirt worden. Sie wurden aus Alkohol umkrystallisirt und aus den gewonnenen Mutterlaugen wurde neben Phenanthren ein über 360° siedender Körper abgeschieden, der sich als Methylanthracen erwies. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in bei 190° schmelzenden Blättchen, welche eine grüne Fluoreszenz zeigen und mit Natrium erhitzt einen rothen, in Benzol, Aether und Alkohol löslichen Körper geben. Bei der Oxydation verwandelte sich das Methylanthracen in Anthrachinoncarbonsäure (3). — Hierzu macht G. Schultz (4) eine Bemerkung.

G. Goldschmiedt (5) untersuchte den von Bödecker (6) früher dargestellten und von Diesem als einheitliche Substanz angesehenen Kohlenwasserstoff *Idryl*. Das Rohmaterial bestand in einer gelben krystallinischen, schon augenscheinlich heterogenen Masse. Von derselben wurde etwas mit heifsem Weingeist behandelt und wurden die dabei aus dem Rückstand gewonnenen schwerer löslichen Flocken (A) zurückbehalten. Trocken schmolzen dieselben bei etwa 200°. Ein anderer Theil des Rohproducts wurde im Kohlensäurestrom destillirt und konnte dadurch ein bei 100° schmelzender Körper (B) gewonnen werden. Endlich liefsen sich aus verschiedenen Fractionen, die theils durch Krystallisation der alkoholischen Lösung des Kohlenwasserstoffs, theils durch Destillation desselben bereitet waren mittelst Auflösen in Alkohol und Fällen mit Pikrinsäure Krystallmassen darstellen, die aus etwa 80 Fractionen zu drei von einander erheblich verschiedenen und ausgezeichneten chemischen Individuen zusammen-

(1) Ber. 1877, 1049. — (2) O. Weiler, JB. f. 1874, 428; O. Fischer, daselbst, 429; C. Liebermann, JB. f. 1876, 456. — (3) JB. f. 1875, 607. — (4) Ber. 1877, 1051. — (5) Ber. 1877, 2022. — (6) Ann. Chem. Pharm. 52, 100.

geschmolzen waren. Dieselben bestanden : aus einem dunkelrothen in langen biegsamen, bei 220⁰ schmelzenden Nadeln krystallisirenden (C), einem hellrothen, in gröfseren brüchigen rothen, bei 185⁰ schmelzenden Nadeln (D) und endlich einem goldgelben, in feinen zarten, bei 144⁰ schmelzenden Nadeln erscheinenden Körper. — Die Fraction A bestand aus einem in Benzol löslichen gröfseren und einem in Benzol unlöslichen kleineren Antheil. Dieser war sehr wahrscheinlich *Chrysen*, jener charakterisirte sich als *Anthracen*. Die Fraction B bestand aus *Phenanthren*, das durch Ueberführung in das Chinon, sowie in Diphenyl erkannt wurde. Die Fraction C, bestehend aus der schwerstlöslichen, hochschmelzenden Pikrinsäureverbindung, konnte durch Zerlegung mit Ammoniak und Umkrystallisiren des Rückstandes in einen bei 146⁰ schmelzenden Kohlenwasserstoff übergeführt werden, der die Zusammensetzung des *Pyrens* zeigte und nach Goldschmiedt mit diesem identisch ist. Die Identität wurde überdiefs durch die Eigenschaften des entsprechenden Chinons wie des Nitropyrens erwiesen. Aus der Fraction D endlich liefs sich ein neuer Kohlenwasserstoff *(Idryl)* von der Formel $C_{15}H_{10}$ mittelst Ammoniak und Umkrystallisiren abscheiden. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen weichen, bei 110⁰ schmelzenden Nadeln, die in blättchenartig zusammengelegten Nadeln sublimiren. Dieselben sind in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether und siedendem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol weniger löslich; in conc. Schwefelsäure beim Erwärmen lösen sie sich mit einer anfangs grünlichblauen, später intensiv blauen Farbe auf, die bei stärkerem Erhitzen braun wird. Durch Brom in Schwefelkohlenstofflösung wird er in ein *Bromderivat* übergeführt; die reine *Pikrinsäureverbindung* $[C_{15}H_{10}, C_6H_2(NO_2)_3OH]$ schmilzt bei 184⁰. Mittelst Chromsäure und Essigsäure erhält man aus dem Kohlenwasserstoff ein *Chinon*, das in röthlichgelben Nadeln krystallysirt und durch Erhitzen mit Natronkalk Diphenyl bildet.

Offenbar denselben von Goldschmiedt (siehe die vorige Abhandlung) *Idryl* bezeichneten Kohlenwasserstoff haben R

Fittig und F. Gebhard (1) unter dem Namen *Fluoranthen* aus dem Steinkohlentheer abgeschieden. Das dazu dienende Rohproduct war reich an Pyren und wurde die Trennung dieses von dem neuen Körper durch wiederholtes Umkrystallisiren der *Pikrinsäure*verbindungen bewirkt, von denen die des Fluoranthens bei 182 bis 183° schmolz. Letzteres wurde durch rauchende Salpetersäure in die *Trinitroverbindung* [$C_{15}H_7(NO_2)_3$] verwandelt; durch Oxydation mit chroms. Kalium und verdünnter Schwefelsäure wurde daraus neben einem Chinon eine Säure von der Formel $C_{14}H_8O_3$ gewonnen. Diese krystallisirt durch das Calciumsalz gereinigt aus siedendem Wasser und wässrigem Alkohol in schönen langen röthlich gefärbten Nadeln, die in kaltem Wasser fast nicht, in siedendem schwer, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei 191 bis 192° schmelzen. Das *Baryumsalz* $(C_{14}H_7O_3)_2Ba + 4 H_2O$ bildet kleine gelbe Warzen, das *Calciumsalz* $(C_{14}H_7O_3)_2Ca + 2 H_2O$ kleine goldgelbe Nadeln. Die Säure zersetzt sich bei der Destillation mit Zinkstaub in *Fluoren*, beim Zersetzen mit Aetzkalk in hoher Temperatur in *Diphenylenketon* ($C_{13}H_8O$) und Kohlensäure, wodurch sie sich als *Diphenylenketoncarbonsäure* $\left[\begin{array}{l}C_6H_4 \\ | \quad \rangle CO \\ C_6H_3\text{-}COOH\end{array}\right]$ charakterisirt und kommt deshalb dem Fluoranthen (Idryl) sehr wahrscheinlich die Constitution $\begin{array}{l}C_6H_4\text{-}CH\text{-}CH \\ | \quad / \quad \| \\ C_6H_3\text{-} \;.\; \text{-}CH\end{array}$ zu.

Ruoff (2) hat beobachtet, daſs Perchlorantimon auf *Chrysen* beim Erhitzen unter Bildung von *Perchlorbenzol* neben *Perchlormethan* und *-äthan* einwirkt.

R. Fittig (3) macht für Hintz einige berichtigende Angaben über *Pyren* (4). Dasselbe krystallisirt in monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 148 bis 149°, welche eine bei 222° schmelzende *Pikrinsäureverbindung* bilden. Das *Mononitropyren* schmilzt bei 149,5 bis 150,5°.

(1) Ber. 1877, 2141; Wien. Acad. Ber. 76 (2. Abth.), Juli 1877. — (2) Ber. 1877, 1234. — (3) Ber. 1877, 2143. — (4) JB. f. 1870, 575; siehe auch diese Seite oben.

Nach W. Knecht (1) ist die Dampfdichte des *Chrysens* ($C_{18}H_{12}$) = 7,95 (berechnet 7,89).

Nach Demselben (2) ist die Dampfdichte des *Retens* 8,28, welche Zahl zu der Formel $C_{18}H_{18}$ (= 8,1) für dasselbe führt.

W. Smith (3) beschreibt in Fortsetzung Seiner früher (4) erwähnten Arbeit einige Derivate des *Isodinaphtyls*. Erhitzt man Isodinaphtyl mit einem großsen Ueberschufs von conc. Schwefelsäure in einem Oelbade drei bis vier Stunden lang auf 140 bis 150°, so erhält man zwei isomere *Isodinaphtylsulfosäuren*, welche auf folgende Weise von einander getrennt werden können. Man giefst das dicke dunkle flüssige Reactionsproduct in Wasser, sättigt mit kohlens. Baryum und verdampft nach dem Filtriren bis zur Bildung einer Krystallkruste. Nach dem Erkalten ist das *β-Baryumsalz* völlig abgeschieden, während das in Lösung gebliebene *α-Baryumsalz* durch Eindampfen des Filtrats erhalten werden kann. In gleicher Weise lassen sich, wenn man bei der Neutralisation der Rohmasse Bleicarbonat verwendet, die isomeren *Bleisalze* darstellen. Um das β-Baryumsalz in gröfserer Menge zu erhalten, erhitzt man zweckmäfsig 4 Thl. Isodinaphtyl mit 2 Thl. conc. Schwefelsäure auf 180 bis 190°. Die aus den Baryumsalzen durch Schwefelsäure frei gemachten isomeren Isodinaphtylsulfosäuren zeigen in ihrer Löslichkeit gegen Wasser ein den Baryumsalzen analoges Verhalten. Die in kleinen gelblichen Schuppen krystallisirende *α-Säure* ist leicht in Wasser, wenig in Alkohol und ziemlich in Aether löslich, aus welcher Lösung sie durch Alkohol ausgefällt wird. Die *β-Säure* ist der Isomeren sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von ihr durch geringe Löslichkeit in Lösungsmitteln. — Mittelst Phosphorpentachlorid konnten aus den Kaliumsalzen der Säuren keine Chloride bereitet werden, dagegen gelang es ein *Oxyisodinaphtyl* auf folgende Weise zu bereiten. Gleiche Theile des sulfosauren Kaliumsalzes und Kaliumhydroxyd wurden nach dem Mischen

(1) Ber. 1877, 2074. — (2) Ber. 1877, 2074. — (3) Chem. Soc. J. 1877, 2, 551; Chem. News 35, 271; Ber. 1877, 1272 (Corresp.). — (4) JB. f. 1876, 416.

mit wenig Wasser auf 250° in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt. Die erkaltete mit Chlorwasserstoffsäure behandelte Masse hinterläfst ein Harz (offenbar ein unreiner Körper *[F.]*), das in Alkohol leicht, weniger in Aether, kaum in Benzol löslich ist. Aus seiner alkalischen Lösung wird es durch eine Säure als gelblich harzige Masse wieder abgeschieden. Auch ein Nitrosubstitutionsproduct sowie ein Cyanür scheint das Isodinaphtyl zu bilden. — Im Anschlufs an vorstehende Mittheilung berichtet Smith noch über ein neues *Dinaphtyl*, das als Nebenproduct bei der Bereitung des Isodinaphtyls auftritt. Um es in reichlicherer Menge zu erhalten, behandelt man Naphtalin mit Zinntetrachlorid nach der JB. f. 1876, 416 angegebenen Weise. Das Rohproduct wird mit Petroleumäther bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen, die rothe Lösung etwas verdampft, ein bis zwei Wochen beiseite gesetzt, von den gebildeten Krystallen abgegossen und abermals hingestellt. Die hierdurch wiederum gewonnenen Krystalle werden den ersteren hinzugefügt, die vereinigten abgeprefst, mit sehr wenig Petroleumäther zerrieben und abermals zwischen Fliefspapier geprefst. Man destillirt das so erhaltene gelbe Pulver und läfst das dicke hellgelbe harzige Destillat einen Monat hindurch stehen, wodurch es krystallinisch erstarrt. Die gewonnenen Krystalle sind ein Gemisch zweier Isomeren, die durch langsam bewirkte, Monate dauernde fractionirte Krystallisation aus Petroleumäther mittelst enger Gläser und sehr verdünnter Lösungen getrennt werden können. Der zuerst anschiefsende Körper bildet Blättchen, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren weifs sind und bei 147° schmelzen. Trotz der Differenz der Schmelzpunkte ist er mit dem gewöhnlichen Dinaphtyl (1) vom Schmelzpunkt 154° als identisch zu betrachten. Das schwieriger krystallisirende Isomere konnte nicht leicht und nur unter sorgfältiger Anwendung der gegebenen Vorschrift krystallinisch erhalten werden. Es bildet das neue *Dinaphtyl*, schmilzt bei 75°, kocht über 300° und löst sich

(1) Lossen, JB. f. 1867, 416.

leichter sowohl als das gewöhnliche wie auch das Isodinaphtyl (1) in Benzol, Alkohol und Aether; in Petroleumäther ist es leicht löslich. Endlich konnte aus den letzten Mutterlaugen eine braune durchscheinende Masse vom Schmelzpunkt 250 bis 255° abgeschieden werden, welche vielleicht mit dem von Lossen (2) und Otto (3) erhaltenen Körper identisch ist. — Ueber die theoretischen Erörterungen, welche Smith den vorstehenden Thatsachen folgen läfst, kann hier um so weniger berichtet werden, als sie auf den speculativen Naphtalinformeln der Benzolverkettung fafsen.

A. Arzruni (4) hat Krystalle von *Triphenylbenzol* untersucht. Dieselben sind vom rhombischen Krystallsystem, haben das Achsenverhältnifs a : b : c = 0,56616 : 1 : 0,7663 und zeigen die Combinationen : $\infty P\breve{\infty}$ (010), $\infty P\bar{\infty}$ (100), ∞P (110), $\infty P\bar{3}$ (310), $P\breve{\infty}$ (011), sowie aufserdem (an Krystallen einer anderen Quelle) $^1/_2 P\breve{\infty}$ und $^1/_2 P$. Fundamental- und Normalenwinkel : (110) : (010) = 60°29′; (011) : (110) = 72°33$^1/_2$′. Sie besitzen einen einer Spaltbarkeit nahe kommenden flachmuscheligen Bruch nach 0P. Die optische Untersuchung ergab Folgendes: Die Ebene der optischen Achsen ist das Brachypinakoïd $\infty P\breve{\infty}$ (010); eine Platte nach 0P geschliffen, zeigte in Luft beide Achsen mit

2 E für Li-Licht	=	17°48′
Na	=	18°25′
Tl	=	19°27′.

Drei Brechungsexponenten wurden mittelst zwei Prismen bestimmt, von denen das erste, ein natürliches, von den Flächen (110) und ($\bar{1}$10) gebildet, die Brechungsindices α und β, das zweite, ein von einer natürlichen Fläche (011) und einer angeschliffenen Basis (001) gebildeter brechender Winkel den dritten Exponenten γ ergab :

(1) JB. f. 1870, 568. — (2) Lossen, JB. f. 1867, 416. — (3) JB. f. 1867, 716. — (4) Zeitschr. Kryst. 1, 445.

	α	β	γ
Li	1,5202		
Na	1,5241	1,8670	1,8725
Tl	1,5291	1,8848	1,8897.

Im ersten Prisma stellte sich ein auffallender Unterschied in der Deviation des ordinären und extraordinären Strahls. Sind die Ablenkungswinkel δ und δ', so ergiebt sich für den brechenden Winkel = 59° 2′ und Natrium-Licht : δ = 38° 18′; δ' = 74° 46′. Es zeichnet sich daher das Triphenylbenzol durch eine Stärke der *Doppelbrechung* aus, wie sie bis jetzt an keinem anderen Körper beobachtet worden ist.

N. Zinin (1) theilt Weiteres über das *Isolepiden* (2) mit. Wie früher mitgetheilt, entsteht dasselbe durch trockne Destillation des Oxylepidens (3). Es ist nicht ohne Zersetzung destillirbar, sondern verwandelt sich bei der Destillation zum Theil in eine harzige Masse, durch alkoholische Kalilösung wird es nicht verändert. In 2 Thl. kochender Essigsäure löst es sich auf. Behandelt man das in 5 bis 6 Thl. Eisessig gelöste Isolepiden mit Zinkstaub, so verwandelt es sich unter Grünfärbung der Lösung in einen neuen *Körper*, welcher durch Eingiefsen des Flüssigen der Reactionsmasse in Wasser, Waschen und Trocknen des Präcipitats, sowie Behandeln des letzteren mit Aether (wodurch eine farbige harzige Materie gelöst und entfernt wird) gewonnen werden kann. Um den Körper völlig zu reinigen, krystallisirt man ihn aus kochendem Alkohol um, wodurch er in kleinen rechtwinkligen Prismen erscheint. Diese schmelzen bei 182°, lösen sich nur sehr wenig in Aether sowie in 12½ Thl. kochender Essigsäure und 95 Thl. 95 procentigen Alkohols. Sie besitzen die Formel $C_{28}H_{22}O$ und ist der Körper demzufolge ein *Dihydroïsolepiden*. Derselbe wird durch Chromsäure und andere oxydirende Substanzen sehr schwierig angegriffen, auch dem Phosphorpentachlorid widersteht er mindestens kräftiger

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **23**, 79; Bull. soc. chim. [2] **27**, 456 (Corresp.); Ber. 1877, 80 (Corresp.). — (2) JB. f. 1872, 381. — (3) Daselbst, 380.

als das Isolepiden. — Läfst man Natriumamalgam (15 bis 20 Thl. Na_2Hg auf 1 Thl. Kohlenwasserstoff) auf eine alkoholische kochende Lösung von Isolepiden oder auch, und zwar vortheilhafter, Dihydroïsolepiden einwirken, so erhält man ein *Tetrahydroïsolepiden* ($C_{28}H_{24}O$). Dasselbe wird aus dem Reactionsproduct derart abgeschieden, dafs man zunächst den gröfsten Theil des Alkohols davon abdestillirt, den Rest sodann in Wasser giefst und die abgeschiedene anfangs weiche harzige, nach dem Waschen und längerem Kochen mit Wasser erhärtete Masse mit kaltem Aether abwäscht und endlich aus diesem umkrystallisirt. Die der freiwilligen Verdunstung überlassene ätherische Lösung setzt anfänglich eine weiche harzige Masse ab, die sich indefs bald zu krystallinischen Klümpchen umbildet. Diese schmelzen bei 132° und bilden nach dem Wiedererstarren ein durchscheinendes Harz; sie lösen sich leicht in Essigsäure und Alkohol, etwas weniger in Aether. Durch Chromsäure in essigsaurer Lösung wird das Tetrahydroïsolepiden in Dihydroïsolepiden schon in der Kälte zurückverwandelt. — Läfst man auf Isolepiden oxydirende Körper einwirken, so erhält man als nächstes Product Monoxyïsolepiden, als letztes *Benzophenon*. Als Nebenproducte entstehen hierbei noch Benzoësäure und wenig Benzil. Das *Isoxylepiden* wird auf folgende Weise dargestellt. Man mischt einer Lösung von 3 Thl. Isolepiden in 40 Thl. Essigsäure eine solche von 3 Thl. Chromsäure in 30 Thl. Essigsäure hinzu. Nach 24 Stunden haben sich zu Büscheln vereinigte Nadeln abgesetzt, welche man von der obenstehenden Flüssigkeit befreit und zur Reinigung aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Der neue Körper bildet sodann kurze feine weifse matte Nadeln, welche bei 161° schmelzen, in 40 Thl. kochenden und 600 Thl. kalten Alkohols, sowie 4 Thl. kochender Essigsäure sich lösen. Auch in kochendem Benzol ist das Oxyïsolepiden reichlich löslich und krystallisirt daraus in viereckigen zu Warzen gruppirten Tafeln. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es nicht verändert. Zu seiner Darstellung ist es übrigens nicht zweckmäfsig mehr als 5 g Isolepiden auf einmal in Arbeit zu nehmen, weil sich durch Temperaturerhöhung bei gröfseren zu

verarbeitenden Mengen viel Benzil als Nebenproduct bildet. Das *Oxyïsolepiden* scheint dimorph zu sein; wenn man nämlich eine ätherische oder auch alkoholische Lösung desselben, welche in der Kälte keine Nadeln mehr absetzt, verdunstet, so schiefsen keilförmige Krystalle mit viereckiger Basis an. Dieselben können direct aus den gewöhnlichen nadelförmigen Krystallen dadurch erhalten werden, dafs man diese mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol einige Zeit lang kocht oder noch besser mit einer alkoholischen Kalilösung. Das keilförmige Oxylepiden schmilzt bei 162°; erhitzt man es über seinen Schmelzpunkt hinaus so lange, bis es lebhaft Gasblasen entwickelt, so färbt es sich orangebraun und erstarrt beim Erkalten zu einem durchscheinenden Harz. Aus diesem zieht Aether (10 bis 15 Thl. auf 1 Thl.) einen krystallinischen Körper aus, welcher zur Reinigung mit Aether gewaschen und am besten aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt wird. Der Körper setzt sich sodann in rhombischen Tafeln ab, welche in Aether sehr wenig, in 13,5 Thl. kochender Essigsäure und 80 Thl. kochenden Alkohols löslich sind und bei 152,5° schmelzen. Der Analyse und seinen Eigenschaften nach ist diese Substanz ein *isomeres Oxyïsolepiden*, welches übrigens auch durch Destillation des Oxyïsolepidens und Ausziehen des Destillats mit Aether gewonnen werden kann. — Mittelst Zink in essigs. Lösung verwandelt sich das Oxyïsolepiden in das beschriebene Dihydroïsolepiden, bei der Oxydation mittelst Chromsäure (2 Thl. auf 1 Thl. Oxyïsolepiden) in essigs. Lösung bei der Siedetemperatur entstehen vier Körper, nämlich eine ölige Substanz in sehr geringe Menge, *Benzoësäure*, *Benzil* und zum gröfsten Theil *Benzophenon*. Aus diesen läfst sich die ölige Substanz durch Auspressen der allmählich halberstarrten Masse entfernen und das Benzophenon durch Auskochen des Restes mit einer schwachen alkoholischen Kalilösung (Alkohol von 50 Proc.) und Fällen der Lösung mittelst Wasser gewinnen. — Als Nebenproduct bei der Bereitung des Isolepidens (siehe oben) entsteht eine Säure, welche sich in der alkoholischen kalihaltigen Mutterlauge befindet, die bei der Rein-

darstellung des Isolepidens (1) hinterbleibt. In gröfserer Menge erhält man diese Säure, wenn man das rohe Destillationsproduct der Oxylepidene (1) zunächst mit Aether auszieht und das durch Verdampfen desselben gewonnene Harz mit einer alkoholischen Kalilösung kocht. Die in Lösung gegangene Säure gewinnt man daraus durch Eingiefsen in Wasser, Erhitzen bis zur Vertreibung des Alkohols und Versetzen mit Essigsäure. Zur Reinigung des neuen Körpers löst man das Rohproduct in wässerigem kohlensaurem Kali auf, fällt fractionirt mit Essigsäure und wiederholt diese Operation nöthigenfalls unter Umkrystallisiren der zuletzt ausgefallenen Antheile aus Essigsäure. Die neue Säure löst sich in 2 Thl. kochender Essigsäure und schmilzt bei 166°; ihrer Eigenschaften sowie der Zusammensetzung nach = $C_{28}H_{22}O_3$ ist sie *Oxylepidensäure*.

Halogenverbindungen der Fettreihe.

G. Niederist (2) hat die Einwirkung von *Wasser auf die Haloïdverbindungen der Alkoholradicale* (3) untersucht und in den meisten Fällen die entsprechenden Alkohole und Halogenwasserstoffsäuren erhalten. I. *Jodäthyl* und *Bromäthyl* (3) wurden beim 15 bis 18stündigem Erhitzen mit etwa dem 15fachem Gewicht Wasser im Wasserbade vollkommen gelöst und lieferten *Aethylalkohol* neben Jodwasserstoff resp. Bromwasserstoff. II. Ein analoges Resultat lieferte *Isopropyljodür* (4) nach 70stündigem Erhitzen. III. *Isobutyljodür* und *Isobutylchlorür* (5) wurden erst nach 80stündigem Behandeln mit der 32fachen Menge Wasser bei 120° gelöst und in Isobutylalkohol verwandelt. IV. *Chloramyl* aus Gährungsamylalkohol wurde selbst bei 120 bis 130° nur äufserst langsam und V. *Jodamyl* fast gar nicht

(1) JB. f. 1872, 381. — (2) Ann. Chem. 196, 388; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 74, 273. — (3) Frankland, Reynoso, JB. f. 1856, 567. — (4) Linnemann, JB. f. 1872, 314. — (5) Butlerow, JB. f. 1864, 497.

angegriffen. VI. *Hexyljodür* lieferte, wie schon Erlenmeyer und Wanklyn (1) gefunden haben, Hexylen. VII. *Aethylenbromür* (2) [5,3 g] wurde bei 92stündigem Erhitzen mit 106 g Wasser bei 140 bis 150° fast vollkommen in Glycol übergeführt.

Die Arbeit von A. Sabanejeff (3) über das Verhalten von *Halogenderivaten gegen Zink* ist auch anderen Orts (4) erwähnt.

P. Monnet und Fr. Reverdin (5) stellten *Chlormethyl* im Grofsen durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol. Methylalkohol und 1 Mol. Salzsäure in einem Autoclaven auf 100° bei 30 bis 35 atm dar.

C. Vincent (6) erwähnt, dafs *Chlormethyl*, das Er durch Destillation von salzsaurem Trimethylamin erhalten, eine farblose bewegliche Flüssigkeit ist, welche bei — 23° unter einem Druck von 0,76 m und bei + 20° von 3,67 m siedet.

R. S. Tj. Moddermann (7) macht darauf aufmerksam, dafs man die reducirende Wirkung des *Chloroforms* gegen Fehling'sche Lösung derart charakteristischer zeigen kann, dafs man die Ingredienzien Chloroform, Kali und wenig Kupfersulfat nacheinander zusammenbringt und erwärmt. Die Reduction erfolgt sehr bald.

Nach E. Schmidt (8) ist das specifische Gewicht des Bromoforms (9), dessen Siedepunkt Er bei 149 bis 150° beobachtete, 2,775 bei 14,5°.

Ch. Morel (10) hat Versuche über die anästhetische Wirkung von *Vierfachchlorkohlenstoff*, CCl_4, angestellt.

J. Biel (11) giebt einen Ueberblick über die im Handel vorkommenden *Chlorderivate des Alkohols*.

(1) JB. f. 1865, 511. — (2) Carius, JB. f. 1864, 482. — (3) JB. f. 1876, 322. — (4) Bull. soc. chim. [2] **27**, 446 (Corresp.). — (5) Compt. rend. **85**, 1181. — (6) Compt. rend. **85**, 668. — (7) Maandblad der Natuur wetenschappen, 1877. — (8) Ber. 1877, 193; Arch. Pharm. [3] **11**, 41. — (9) Löwig (Ann. Chem. Pharm. **3**, 295) fand 2,13; Cahours (JB. f. 1847 u. 1848, 501) 2,90 bei 12°. — (10) Compt. rend. **84**, 1460. — (11) Russ. Zeitschr. Pharm. **16**, 321.

H. Brunner und R. Brandenburg (1) fanden, dafs Natrium auf *Chloräthylenchlorür* unter Bildung von Acetylen, Aethylen und *Dichloräthylen* reagirt.

Karetnikoff (2) beobachtete, dafs ebensowenig, wie Methylenjodür, Benzylidenchlorür, Aethylenjodür oder Amylenbromür, auch *Aethylen-* und *Propylenbromür* mit Silberoxalat Oxalsäurester liefern. Es entsteht vielmehr aufser Bromsilber und Kohlensäure nur Aethylen resp. Propylen.

Nach den Untersuchungen von S. Stempnewsky (3) wird bei der Einwirkung einer Lösung von kohlensaurem Kalium auf *Aethylenbromür* neben Glycol auch *Vinylbromür* gebildet; eine Sodalösung bewirkt aus Aethylbromür ebenfalls die Bildung von Glycol; wässerige Kalilauge zersetzt dasselbe vollkommen in Bromäthylen und Bromwasserstoffsäure.

Ueber die Arbeit von A. Sabanejeff (4), betreffend die Darstellung von *Acetylendibromür* wurde schon früher (5) berichtet.

Julie Lermontoff (6) hat Ihre (7) Vorschrift zur Bereitung von *normalem Propylenbromür* (*Trimethylenbromür*) auch anderen Orts im Druck erscheinen lassen.

Die Abhandlung von J. Kanonnikoff und M. Saytzeff (8) über die Darstellung von *Allyljodid* ist auch anderweitig (9) veröffentlicht.

Nach F. Krafft (10) entsteht bei der *Perchlorirung* (11) von *Fettkörpern* neben Perchlormethan, Perchloräthan und Perchlorbenzol gewöhnlich noch ein Chlorkohlenstoff C_4Cl_6, den Er *Perchlormesol* nennt. Derselbe ist unlöslich in Wasser, aus Alkohol krystallisirt er in dünnen glänzenden bei 39° schmelzenden Prismen. Unter Zersetzung, wobei Chlor entweicht, siedet er bei 283 bis 284° (Quecksilberfaden des Thermometers bis 120° im Dampf bei 377 mm Ba).

(1) Ber. 1877, 1496. — (2) Ber. 1877, 410 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 27, 554 (Corresp.). — (3) Ber. 1877, 975 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 28, 154 (Corresp.). — (4) Bull. soc. chim. [2] 27, 369 (Corresp.). — (5) JB. f. 1876, 337. — (6) Bull. soc. chim. [2] 27, 368 (Corresp.). — (7) JB. f. 1876, 342. — (8) JB. f. 1876, 343. — (9) Bull. soc. chim. [2] 27, 450 (Corresp.). — (10) Ber. 1877, 801. — (11) JB. f. 1875, 245; f. 1876, 352.

Wahl (1) hat beobachtet, dafs bei der Bromirung des *Hexans* zuerst (bei 120 bis 125°) die *Bromkohlenstoffe* $C_6H_8Br_6$, $C_6H_6Br_8$ und $C_6H_4Br_8$ (letzteres Hauptproduct) entstehen. Bei einer Temperatur von 130 bis 140° wird wesentlich C_6Br_8 neben $C_6Br_8H_4$ gebildet Das Endproduct der Einwirkung ist *Perbrombenzol*.

C. S. Schorlemmer (2) fand, dafs bei der Einwirkung von Brom auf *normales Hexan* und *normales Heptan* nur die Bromide von der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\CH_3\end{matrix}\right\}CHBr$ gebildet werden.

Halogenverbindungen der aromatischen Reihe.

G. Gustavson (3) verwendet zur *Bromirung aromatischer Kohlenwasserstoffe* Brom bei Gegenwart von Aluminiumbromid (4). Man trägt zur vollständigen Substitution die Kohlenwasserstoffe ein in überschüssiges Brom, das mit Aluminiumbromid versetzt ist, unter guter Abkühlung, da die Reaction sehr energisch vor sich geht. Verfährt man umgekehrt, dafs man Brom zu einem Kohlenwasserstoff giebt, in welchem etwas Aluminiumbromid aufgelöst ist, so können beliebig viele Wasserststoffe des Kohlenwasserstoffs vertreten werden. — Löst man in 20 g Brom 4 bis 5 mg Aluminium oder mischt man dasselbe mit der entsprechenden Menge Bromaluminium, kühlt auf 0° und fügt tropfenweise *Benzol* hinzu, so werden 60 bis 70 Proc. desselben nach der Gleichung $C_6H_6 + 6Br_2 = C_6Br_6 + 6HBr$ zersetzt. Das erhaltene *Perbrombenzol* stimmte mit dem von Gefsner (5) gewonnenen überein und besafs den Schmelzpunkt 315°. Das in analoger Weise gewonnene *Pentabromtoluol* ($C_7H_3Br_5$) kry-

(1) Ber. 1877, 402, 1234. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 325. — (3) Ber. 1877, 971; Bull. soc. chim. [2] **28**, 152 und 347. — (4) Vgl. Gefsner, JB. f. 1876, 369. — (5) Daselbst.

stallisirt aus Benzol, worin es sich leicht löst, in Form von langen biegsamen bei 282 bis 283° schmelzenden Nadeln. Mesitylen bildet das von Fittig (1) erhaltene *Tribrommesitylen*, Naphtalin wahrscheinlich ein *Octobromnaphtalin*, *Cymol* (2) wird gespalten unter Bildung von Pentabromtoluol und Isopropyljodid, welches letztere wahrscheinlich aus anfänglich gebildetem Propylen entsteht.

J. G. Kramers (3) hat durch Eintropfenlassen von *Chlorbenzol* (4) in eine rothglühende Röhre folgende Producte erhalten: sehr wenig *Benzol*, unverändertes Chlorbenzol, etwas Harz und eine zwischen 250 und 330° siedende Flüssigkeit. Diese bestand aus *Diphenyl* (5), *Monochlordiphenyl* (6), *Dichlordiphenyl* (7) und *Diphenylbenzol* (8).

F. Beilstein und A. Kurbatow (9) haben sich mit der Darstellung und Feststellung der Eigenschaften von *Trichlor-* und *Tetrachlorbenzolen* befaſst. I. Trichlorbenzole. Gewöhnliches unsymmetrisches *Trichlorbenzol* ($C_6H_3Cl_{[1]}Cl_{[3]}Cl_{[4]}$) (10) läſst sich aus Dichlorphenol (Schmelzp. 42 bis 43°) mittelst Phosphorpentachlorid, aus Parametadichloranilin (Schmelzp. 71,5°) und aus gewöhnlichem Paraorthodichloranilin (Schmelzp. 63°) gewinnen. Das Trichlorbenzol hat den Schmelzpunkt 16° und den Siedepunkt 213° und läſst sich durch Auflösen in conc. Salpetersäure in *Nitrotrichlorbenzol* ($C_6H_2Cl_3NO_2$) vom Schmelzp. 58° (entsprechend dem bei 95° schmelzenden Trichloranilin), durch Schwefelsäure in eine Sulfosäure überführen. Diese bildet ein *Baryumsalz* $[(C_6H_2Cl_3SO_3)_2Ba + 2 H_2O]$ in langen glänzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, sowie ein aus Alkohol in kleinen glänzenden Nadeln krystallisirendes *Bleisalz* $[(C_6H_2Cl_3SO_3)_2Pb + 2 H_2O]$ und ein, glänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln bildendes *Calciumsalz* $[(C_6H_2Cl_3SO_3)_2Ca + 2 H_2O]$, das in Wasser leicht löslich

(1) JB. f. 1867, 705. — (2) Bull. soc. chim. [2] 28, 346. — (3) Ann. Chem. 189, 135. — (4) Jungfleisch, JB. f. 1868, 348. — (5) JB. f. 1874, 403. — (6) Daselbst, 404. — (7) JB. f. 1866, 468. — (8) JB. f. 1874, 437. — (9) Ber. 1877, 270. — (10) Jungfleisch, JB. f. 1868, 349.

ist. Symmetrisches *Trichlorbenzol* ($C_6H_3Cl_{[1]}Cl_{[3]}Cl_{[5]}$) (1) vom Schmelzpunkte 63,5° und Siedepunkt 208,5° bei 763,8 mm Druck, löst sich schwierig in Alkohol und 50procentiger Essigsäure, leicht in Aether, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Beim Nitriren entsteht daraus bei 68° schmelzendes *Nitrotrichlorbenzol* [$C_6H_2Cl_{[1]}Cl_{[3]}(NO_2)_{[4]}Cl_{[5]}$]. Benachbartes *Trichlorbenzol* ($C_6H_3Cl_{[1]}Cl_{[2]}Cl_{[3]}$) wird auf folgende Weise dargestellt. Läfst man 2 Mol. entspechende Gewichtsmengen Chlor gegen 1 Mol. Metachloracetanilin wirken, so erhält man die Acetylderivate von zwei isomeren *Trichloranilinen,* die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in 50procentiger Essigsäure trennen lassen. Der darin leicht lösliche Antheil bildet das *Acetylderivat* des benachbarten *Trichloranilins*, das durch Natron zunächst in die freie Base (Schmelzp. 67,5°) und darauf durch salpetrigs. Aethyl in das benachbarte *Trichlorbenzol* umgewandelt wird. Dieses schmilzt bei 53 bis 54° und siedet bei 218 bis 219°. Aus Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt es in grofsen Tafeln. Das *Nitroderivat* [$C_6H_2Cl_{[1]}Cl_{[2]}Cl_{[3]}(NO_2)_{[4]}$] bildet seidenglänzende, bei 55 bis 56° schmelzende Nadeln und kann zu dem erwähnten Trichloranilin vom Schmelzp. 67,5° reducirt werden. — Das schwer lösliche Acetyltrichloranilin aus Metachloracetanilin liefert das gewöhnliche, bei 95° schmelzende Trichloranilin (2) — II. Tetrachlorbenzole. Symmetrisches *Tetrachlorbenzol* (3) ($C_6H_2Cl_{[1]}Cl_{[3]}Cl_{[4]}Cl_{[5]}$), aus unsymmetrischem Trichlorbenzol durch das Nitro- und Amidoderivat erhalten, schmilzt bei 137 bis 138° und siedet bei 243 bis 246°. Löst man es in conc. Salpetersäure, so bildet sich neben dem bekannten *Nitrotetrachlorbenzol* (4) vom Schmelzp. 98° *Chloranil*; eine Bildung, welche nach Beilstein und Kurbatow von neuem die Parastellung des Sauerstoffs im Chloranil ($C_6O_{[1]}Cl_{[2]}Cl_{[3]}O_{[4]}Cl_{[5]}Cl_{[6]}$) beweist (5). Unsymmetrisches *Tetrachlorbenzol* ($C_6H_2Cl_{[1]}Cl_{[3]}Cl_{[4]}Cl_{[6]}$) erhält man rein aus gewöhnlichem Trichloranilin durch Ersetzen von

(1) Körner, JB. f. 1875, 318. — (2) Jungfleisch, JB. f. 1868, 351. — (3) Daselbst, 352. — (4) Daselbst. — (5) JB. f. 1876, 637.

NH_2 durch Cl. Aus Alkohol, worin es in der Kälte schwer löslich ist, krystallisirt es in Nadeln vom Schmelzpunkt 50 bis 51° und Siedepunkt 246°. Durch Lösen in Salpetersäure entsteht daraus bei 21 bis 22° schmelzendes *Nitrotetrachlorbenzol* [$C_6HCl_{[1]}(NO_2)_{[2]}Cl_{[3]}Cl_{[4]}Cl_{[5]}$]. Benachbartes *Tetrachlorbenzol* ($C_6H_2Cl_{[1]}Cl_{[2]}Cl_{[3]}Cl_{[4]}$) bildet sich aus dem oben besprochenen benachbarten Trichloranilin vom Schmelzpunkte 67,5° durch Ersetzen von NH_2 durch Cl. Es bildet Nadeln, die bei 45 bis 46° schmelzen und bei 254° sieden. Beim Nitriren entsteht daraus ein bei 64,5° schmelzendes *Nitrotetrachlorbenzol* und aus diesem durch Zinn und Salzsäure ein *Tetrachloranilin*, das aus Ligroïn in breiten Nadeln krystallisirt und bei 118° schmilzt.

J. Guareschi (1) erhielt durch Einwirkung von *Monobrombenzol* auf Tetrachlorkohlenstoff neben Diphenyl (2) *Pentaphenylchloräthan* [$C(C_6H_5)_3$-$CCl(C_6H_5)_2$]. Die Reaction wird zweckmäfsig derart vollzogen, dafs man die Substanzen in ätherischer Lösung mit Natrium zusammenbringt. Das neue Product, welches über 340° siedet, wird am besten nach dem Abdestilliren des Aethers aus der Rohmasse durch Auskochen mit Alkohol als Rückstand gewonnen. Es schmilzt zwischen 120 und 125° und liefert mit Salpetersäure ein Nitroderivat.

Nach Ruoff (3) entsteht das *Perbrombenzol* (4) ziemlich leicht durch Erhitzen von Bromanil (5) mit Phosphorpentachlorid.

Wahl (6) hat beobachtet, dafs der Bildung von Perbrombenzol (7) aus Hexan diejenige des Körpers C_6H_8 vorangeht. Diese Verbindung tritt bei der Temperatur von 120 bis 125° als Hauptproduct auf und zwar gemischt mit den Nebenproducten von der Zusammensetzung $C_6H_6Br_8$ und $C_6H_8Br_6$; sie zerfällt beim Erhitzen in Perbrombenzol und Brom.

R. Schultz (8) beschreibt einige Derivate des *Trichlortoluols*. Zunächst wurde constatirt, dafs das von Aronheim

(1) Gazz. chim. ital. 1877, 409. — (2) JB. f. 1875, 397. — (3) Ber. 1877, 403 (Corresp.). — (4) JB. f. 1876, 369. — (5) JB. f. 1870, 525. — (6) Ber. 1877, 402 (Corresp.) und 1234 (Corresp.). — (7) JB. f. 1876, 321 u. 369. — (8) Ann. Chem. 187, 274; JB. f. 1875, 374.

und Dietrich (1) beschriebene flüssige Trichlortoluol kein reiner Körper, sondern wahrscheinlich ein Gemenge von Tri- mit Di- und Tetrachlortoluol ist. Durch Salpetersäure entstand nämlich daraus dasselbe Nitroproduct wie aus dem festen Trichlortoluol und rauchende Schwefelsäure schied zum gröfsten Theil festes Trichlortoluol ab. Das von Beilstein und Kuhlberg (2) dargestellte Nitrotrichlortoluol ist nach Schultz gleichfalls ein Gemisch, und zwar von Trichlor- und Nitrotrichlortoluol. Letzteres wird vielmehr derart erhalten, dafs man auf gepulvertes Trichlortoluol Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. unter sehr gelinder Erwärmung tropfen läfst und zwar so lange, bis das Ganze sich aufgelöst hat. Durch Wasser wird aus dem Rohproduct das neue *Nitrotrichlortoluol* [$C_6H(NO_2)Cl_3CH_3$] gefällt, welches aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt bei 88,5° schmilzt und lange weifse Nadeln bildet. Bei 20° lösen 100 Thl. Alkohol 4,9 Thl. der Verbindung. Durch Zinn und Salzsäure wird diese in *Amidotrichlortoluol* [$C_6H(NH_2)Cl_3CH_3$] übergeführt; rosettenförmige weifse seidenartige Nadeln von 91° Schmelzpunkt. Das Amidoderivat verbindet sich schwierig mit Salzsäure, durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 110°, sowie mit Acetylchlorid auf 130° während 10 Stunden werden die respect. Derivate *Benzoyltrichlortoluidin* ($C_6H . NH . C_6H_5CO . Cl_3CH_3$) und *Acetyltrichlortoluidin* ($C_6H . NH . CH_3CO . Cl_3CH_3$) gebildet. Ersteres zeigt aus Alkohol umkrystallisirt, in dem es schwer löslich ist, bei 213° schmelzende Nadeln, letzteres solche von 190 bis 191° Schmelzpunkt. — *Dinitrotrichlortoluol* [$C_6(NO_2)_2Cl_3CH_3$] läfst sich aus dem Trichlortoluol durch eine Mischung von Salpetersäure (1,52 spec. Gew.) und conc. Schwefelsäure im Verhältnifs von 2 : 1 erhalten. Aus sehr vielem heifsem Alkohol krystallisirt es in kleinen gelben, bei 225° schmelzenden Nadeln, die leicht löslich in Benzol sind.

Die Arbeit von C. L. Jackson (3) über *Brombenzylbromide* ist auch anderweitig (4) im Druck erschienen.

(1) JB. f. 1875, 374. — (2) In der JB. f. 1869, 558 angeführten Abhandlung. — (3) JB. f. 1876, 389. — (4) Am. Acad. Proc. 1876, 209.

E. Lippmann und J. Hawliczek (1) erhielten durch Reduction von *Benzylidenchlorid* ($C_7H_6Cl_2$) mittelst Zinkstaub *Stilben*. Die Reaction geht zweckmäfsig zwischen 16 g Chlorid und 8 bis 9 g Zink, die mit dem 3 bis 4 fachem Volum Alkohol verdünnt wurden, am aufsteigenden Kühler vor sich. Das Stilben wird aus dem Rohproduct durch Behandeln mit saurem schwefligs. Natron, wodurch etwas Benzaldehyd in Lösung geht, und Krystallisirenlassen des hinterbleibenden Oels sowie Umkrystallisiren der gewonnenen Krystalle gereinigt.

E. v. Gerichten (2) erhielt durch Einwirkung von Chlor auf gekühltes, mit Jod versetztes Camphercymol (3) ein *Chlorcymol* (4) vom Siedepunkt 210 bis 214°, das durch Oxydation in eine bei 199 bis 200° schmelzende, in grofsen Blättern krystallisirende *Chlortoluylsäure* überging. Diese ist in kaltem Alkohol leicht, in heifsem Wasser schwer löslich und bildet ein warzenähnlich erscheinendes Calciumsalz = $\left(C_6H_3Cl\langle{}^{CH_3}_{COO}\right)_2Ca + 3\,H_2O$ sowie ein in Nadeln krystallisirendes Baryumsalz von der Formel $\left(C_6H_3Cl\langle{}^{CH_3}_{COO}\right)_2Ba + 4\,H_2O$. Aus der Säure entstand durch Kalihydrat die Flesch'sche *Oxytoluylsäure* (5). — Behandelt man nach Demselben das *Thymol* mit Phosphorpentachlorid, so erhält man ein isomeres Chlorcymol vom Siedepunkte 208 bis 210°, das bei der Oxydation mit Salpetersäure eine bei 122 bis 123° schmelzende isomere *Chlortoluylsäure* giebt.

O. Widman (6) hat eine Reihe neuer *Naphtalinverbindungen* dargestellt und bekannte von neuem untersucht. — *Naphtalindichlorid* ($C_{10}H_8Cl_2$), ein dickes direct erhaltenes Oel, hat nach Ihm die Constitution

```
HC=CH-C-CHCl-CHCl
 |     ||     |
HC=CH-C-CH = CH,
```

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **74**, 310. — (2) Ber. 1877, 1250 u. 2229. — (3) JB. f. 1873, 362. — (4) JB. f. 1873, 432. — (5) JB. f. 1873, 679. — (6) Bull. soc. chim. [2] **28**, 505; Ber. 1877, 1724 (Corresp.).

sowie das *Naphtalintetrachlorid* ($C_{10}H_8Cl_4$), vom Schmelzpunkt 182°

CH=CH-C-CHCl-CHCl
| || |
CH=CH-C-CHCl-CHCl.

α-Monochlornaphtalintetrachlorid ($C_{10}H_7Cl . Cl_4$) (1) schmilzt nach Ihm bei 131,5° und kann durch Einwirkung von Chlor auf α-Monochlornaphtalin (2) erhalten werden; ihm wird die Formel

CH=CH-C-CCl₂-CHCl
| || \
CH=CH-C-CHCl-CHCl

zugeschrieben — *β-Monochlornaphtalintetrachlorid* wird durch Einwirkung von Chlor auf β-Monochlornaphtalin (3) gewonnen und ist eine ölige dicke gelbe nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit, die sich leicht in Ligroïn, schwierig in Alkohol löst. Mit alkoholischem Kali giebt sie ein *Trichlornaphtalin* vom Schmelzpunkte gegen 180°. — *α-Dichlornaphtalintetrachlorid* ($C_{10}H_6Cl_2 . Cl_4$) (4) aus dem α-Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkte 172° wurde von neuem durch Einwirkung von Chlor auf die geschmolzene Masse dargestellt. Es bildet mit alkoholischem Kali behandelt *α-Tetrachlornaphtalin* und ist weder in Alkohol noch Ligroïn löslich. Als Nebenproduct bei seiner Bereitung erhält man noch ein in den erwähnten Mitteln lösliches *isomeres α-Dichlornaphtalintetrachlorid*, welches ein schweres Oel darstellt, das durch alkoholisches Kali (γ-)*Tetrachlornaphtalin* (5) giebt. Läfst man Chlor auf in Chloroform gelöstes β-Dichlornaphtalin (6) einwirken, so erhält man ein bei 172° schmelzendes krystallinisches *β-Dichlornaphtalintetrachlorid*, welches mit dem oben besprochenen desselben Schmelzpunktes identisch ist und wie dieses durch alkoholisches Kali α-Tetrachlornaphtalin liefert. — *α-Trichlornaphtalindichlorid* ($C_{10}H_5Cl_3Cl_2$) läfst sich durch Einwirkung von Chlor auf in Chloroform gelöstes *γ-Dichlornaphtalin* (7) bereiten. Es bildet bei 93° schmelzende glänzende Prismen und löst sich

(1) Faust und Saame, JB. f. 1869, 483. — (2) Daselbst, 484. — (3) JB. f. 1876, 404. — (4) JB. f. 1869, 488. — (5) JB. f. 1876, 407. — (6) Daselbst, 406. — (7) JB. f. 1876, 407.

langsam aber reichlich in Alkohol sowie leicht in Aether und Chloroform. Mit alkoholischem Kali giebt es ein *δ-Tetrachlornaphtalin* vom Schmelzpunkt 141° (1). — *β-Trichlornaphtalindichlorid.* Läſst man Chlor auf α-Monochlornaphtalin, welches sich in essigs. Lösung befindet, einwirken, so erhält man eine krystallinische Masse, aus welcher durch Umkrystallisiren aus Benzol-Alkohol zwei Körper gewonnen werden können, von denen der eine bei 195°, der andere bei 152° schmilzt. Letzterer bildet kurze zerbrechliche durchscheinende Prismen, welche in Alkohol wenig, leicht in Chloroform löslich sind und mit alkoholischem Kali *α-Tetrachlornaphtalin* geben. Der bei 195° schmelzende Körper krystallisirt in schiefen Prismen aus einem Gemenge von Toluol und Alkohol, die in letzterem sowie Essigsäure sehr wenig, leicht in Toluol löslich sind. Durch alkoholisches Kali werden sie zwar angegriffen, bilden aber kein einfaches gechlortes Naphtalin. — An die vorbesprochenen Verbindungen reiht Widman die Besprechung einiger *Naphtalinsubstitutionsproducte* an, über welche letztere wir indessen nur insofern referiren, als sie neu dargestellte Körper sind oder ihnen eine besondere Constitution beigelegt wird. *Trinitro-α-Dichlornaphtalin* [$C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_3$] erhält man durch Einwirkung eines Gemisches von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure (1,48 spec. Gew.) auf *α-Dichlornaphtalin* (2). Aus heiſsem Eisessig krystallisirt der neue Körper in gelben zerbrechlichen Prismen, die in Chloroform auſserdem gut, in Alkohol wenig löslich sind und bei 178° schmelzen. — Dem *β-Dichlornaphtalin* (3) wird die Constitution

```
CH=CH-C-CCl=CH
|     ||     |
CH=CH-C-CCl=CH
```

zugeschrieben, so daſs sich die beiden Chloratome in der sogenannten Para-*αα*-Stellung befinden. — *Mononitro-β-Dichlornaphtalin* ($C_{10}H_5Cl_2NO_2$) kann in zwei Modificationen erhalten werden. Die eine (a) entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure mit

(1) Siehe α- und β-Tetrachlornaphtalin JB. f. 1869, 484 und γ-Tetrachlornaphtalin JB. f. 1876, 407. — (2) JB. f. 1876, 406. — (3) Daselbst.

dem spec. Gew. 1,45 auf β-Dichlornaphtalin nach einer heftigen Reaction. Mittelst Eingiefsen des Reactionsproducts in Wasser und vierzigmaligem Umkrystallisiren des darin unlöslichen Theils aus Alkohol erhält man das Präparat rein vom Schmelzpunkte 92°. Es bildet mit Phosphorpentachlorid *δ-Trichlornaphtalin* (Schmelzpunkt 131°) (1), wodurch man es nach dem Schema :

```
CH=CNO2-C-CCl=CH
|       ||      |
CH=CH — C-CCl=CH
```

constituirt betrachten kann. Dieses Nitroproduct giebt mit *Zinn* und Salzsäure ein *Doppelsalz* der Formel $C_{10}H_5Cl_2 . NH_2 . HCl + SnCl_2$, das in weifsen Nadeln krystallisirt und von kochendem Wasser zerlegt wird. Die daraus gewonnene *Chlorwasserstoffverbindung* ($C_{10}H_5Cl_2NH_2 . HCl$) stellt farblose wasserfreie Nadeln vor. Das *Sulfat* ($C_{10}H_5Cl_2NH_2 . SO_4H_2$) bildet Haufen verschlungener Nadeln, die leicht in heifsem Wasser löslich sind. Das *Chloroplatinat* [$(C_{10}H_5Cl_2NH_2 . HCl)_2PtCl_4 + H_2O$] ist ein aus feinen gelben Nadeln bestehendes Präcipitat. Die freie Base ($C_{10}H_5Cl_2NH_2$) krystallisirt aus Alkohol in weifsen weichen Nadeln, die bei 104° schmelzen und bei der Destillation mit Kalk ein nach α-Naphtylamin riechendes Oel geben. Die zweite Modification, (b) *Mononitro-β-Dichlornaphtalin* wird durch Einwirkung von Salpetersäure (1,48 spec. Gew.) auf das in Eisessig gelöste Dichlornaphtalin erhalten. Nach wiederholten Krystallisationen gewinnt man aus dem Rohproduct einen bei 158° schmelzenden in verlängerten gelben Nadeln krystallisirenden Körper, der schwer in Alkohol, leichter in Essigsäure löslich ist. — Behandelt man das aus dem oben erwähnten α-Monochlornaphtalintetrachlorid durch Einwirkung von alkoholischem Kali erhaltene *α-Trichlornaphtalin* vom Schmelzp. 131,5° mit Salpetersäure bei der Temperatur von 200°, so bildet sich eine *Mononitrotrichlorphtalsäure*, deren Anhydrid bei 107° schmilzt. Aus dieser Thatsache folgert Widman, dafs dem α-Trichlornaphtalin die Constitutionsformel

(1) JB. f. 1876, 409.

```
CH=CH-C-CCl=CCl
|     ||     |
CH=CH-C-CH=CCl
```

zukomme. — Das von Atterberg (1) bereits beschriebene *δ-Trichlornaphtalin* ($C_{10}H_5Cl_3$) vom Schmelzpunkte 131° hat Widman durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das *Mononitro-β-Dichlornaphtalin* erhalten und ihm demgemäfs die Constitution

```
CH=CCl-C-CCl=CH
|      ||      |
CH=CH-C-CCl=CH
```

gegeben. — *α-Tetrachlornaphtalin* wurde nach Obigem 1) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf α-Dichlornaphtalintetrachlorid, 2) auf β-Dichlornaphtalintetrachlorid, 3) auf β-Trichlornaphtalindichlorid gewonnen. Dasselbe bildet verlängerte, bei 130° schmelzende Nadeln, welche mittelst Salpetersäure oxydirt in eine *Dichlorphtalsäure* [$C_6H_2Cl_2(COOH)_2$] übergeht. Diese stellt eine krystallinische aus kleinen Nadeln bestehende Masse vor; das Anhydrid [$C_6H_2Cl_2(CO)_2O$] verlängerte bei 185° schmelzende Nadeln. — Das oben erwähnte *γ-Tetrachlornaphtalin*, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das isomere α-Dichlornaphtalintetrachlorid erhalten, bildet perlmutterglänzende abgeplattete Nadeln, die in Alkohol und Essigsäure wenig, leichter in Benzol löslich sind und bei 176° schmelzen. — Das bereits besprochene, aus α-Trichlornaphtalindichlorid dargestellte *δ-Tetrachlornaphtalin* (2) vom Schmelzpunkt 141° krystallisirt in biegsamen Nadeln, welche in Alkohol wenig, leichter in Toluol löslich sind. — Endlich erwähnt Widman, dafs das von Faust und Saame (3) beschriebene *Heptachlordinaphtalin* wahrscheinlich kein einfacher Körper sei. Nach Vorschrift der Letzteren erhielt Er ein anfangs bei 90° schmelzendes Product, das nach siebenzigmaligem Umkrystallisiren sich in eine bei 164° und eine andere bei 70° schmelzende Verbindung spaltete.

(1) JB. f. 1876, 408. — (2) Dieser Bericht S. 407. — (3) JB. f. 1869, 484.

A. Atterberg (1) theilt Weiteres über *Naphtalinderivate* (2) mit. Um über die Constitution der β-, γ- und ζ-*Dichlornaphtaline* weiteren Aufschlufs zu gewinnen, hat Er zunächst die ersteren beiden der Oxydation unterworfen und dabei aus dem β-Dichlornaphtalin *Dichlorphtalsäure* erhalten, deren Anhydrid in glänzenden, bei 185 bis 186° schmelzenden Nadeln krystallisirt, aus dem γ-Dichlornaphtalin dagegen eine *Nitrochlorphtalsäure* [$C_6H_2Cl . NO_2(COOH)_2$] dargestellt. Letztere bildete ein zersetzliches Anhydrid sowie ein in Wasser sehr leicht lösliches in grofsen Krystallen anschiefsendes *Kaliumsalz*, das trocken bei 300° explodirt. — Zur Aufklärung der Constitution des ζ-Dichlornaphtalins hat Atterberg versucht aus dem bei 91° schmelzenden Chlornaphtylamin (3) jenes zu gewinnen und thatsächlich durch Behandlung des Chlorhydrats der Base mit Kaliumnitrit und Salzsäure gewonnen. Da dieses Chlornaphtylamin aus dem Nitro-γ-dichlornaphtalin vom Schmelzpunkte 246° (4) entsteht, welches letztere in das δ-Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 131° übergeführt werden kann, das seiner Constitution (5) nach sämmtlichen drei Dichlorverbindungen entspricht, so ist nach Atterberg zu folgern, dafs das Naphtylamin entweder dem β- oder dem ζ-Dichlornaphtalin entspricht. Zur Entscheidung wurde das dem β-Dichlornaphtalin entsprechende *Amidochlornaphtalin* wirklich aus α-Mononitromonochlornaphtalin (6) bereitet und als isomer mit dem bei 91° schmelzenden Körper befunden, da es ein schwer lösliches Hydrochlorat gab und bei 85 bis 86° schmolz. — Atterberg bringt sodann für Seinen (7) Beweis der vier α-Stellungen am Naphtalin neue Gründe vor und stellt folgende Constitutionsformel des letzteren auf :

```
      C(α)  C(α)
     /    \/    \
    C      C     C
    |      |     |
    |      C     |
    C     / \    C
     \   /   \  /
      C(α)   C(α)
```

(1) Ber. 1877, 547. — (2) JB. f. 1876, 406. — (3) Daselbst, 410. — (4) Daselbst, 409. — (5) Daselbst, 410. — (6) Daselbst, 407. — (7) Daselbst, 410.

Die Arbeit von P. T. Clève (1) über *Dichlornaphtaline* ist auch anderen Orts (2) erwähnt.

A. Atterberg und O. Widman (3) besprechen einige Derivate des *γ-Dichlornaphtalins* (4) vom Schmelzpunkt 107° sowie des *δ-Tetrachlornaphtalins* (Schmelzpunkt 141°, siehe oben). — *γ-Dichlornaphtalintetrachlorid* läfst sich durch Einwirkung von Chlor auf das in Chloroform gelöste Dichlornaphtalin gewinnen neben zu gleicher Zeit entstehendem Trichlornaphtalindichlorid (5). Es bildet voluminöse, bei 85° schmelzende, sehr leicht in warmem Alkohol lösliche Prismen und giebt sowohl durch Destillation als auch Einwirkung von alkoholischem Kali, wie das Trichlornaphtalindichlorid, *δ-Tetrachlornaphtalin* (6). — Behandelt man das *Dinitro-γ-Dichlornaphtalin* (7) vom Schmelzpunkte 246° mit Phosphorpentachlorid, so entsteht *ε-Tetrachlornaphtalin* ($C_{10}H_4Cl_4$), ein Körper, welcher aus einem Gemisch von Alkohol und Toluol in weifsen verlängerten bei 180° schmelzenden Nadeln anschiefst und in Alkohol wenig löslich ist. — Das *δ*-Tetrachlornaphtalin giebt mit rauchender Salpetersäure ein *Mononitro-δ-Tetrachlornaphtalin* ($C_{10}H_3Cl_4NO_2$), welches aus einem Gemisch von Alkohol und Toluol in rhombischen ziemlich voluminösen Tafeln von gelber Farbe krystallisirt, die in Alkohol wenig, leichter in einem Gemisch von diesem und Toluol löslich sind und zwischen 154 und 155° schmelzen. Dieses Nitroderivat giebt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid *β-Pentachlornaphtalin*, einen in weifslichen Tafeln krystallisirenden, sehr wenig in Alkohol löslichen bei 177° schmelzenden Körper. Derselbe geht durch Einwirkung von starker Salpetersäure, ohne ein Nitroderivat zu bilden, in *Trichlorphtalsäure* über unter gleichzeitiger Entstehung wahrscheinlich eines Chinons. Die Säure [$C_6HCl_3(COOH)_2$] bildet eine krystallinische gelblich weifse

(1) JB. f. 1876, 405. — (2) Ber. 1877, 1724 (Corresp.). — (3) Bull. soc. chim. [2] 28, 518; Ber. 1877, 1841; Ber. Königl. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Upsala, 19. Juli 1877. — (4) Siehe die vorige Abhandlung und JB. f. 1876, 407. — (5) Vgl. S. 406. — (6) Dieser Bericht S. 407. — (7) Atterberg, JB. f. 1876, 409.

Masse, aus welcher durch Erhitzen ein bei 157° schmelzendes in verlängerten Nadeln erscheinendes *Anhydrid* entsteht.

Naphtalintetrachlorid ($C_{10}H_8Cl_4$) wird nach F. Schwarzer(1) auch durch Einleiten von Chlor im Ueberschufs in eine Lösung von Naphtalin in Chloroform erhalten. Dasselbe giebt mit alkoholischem Kali *Dichlornaphtalin* (2) vom Schmelzpunkt 34°.

S. Jolin (3) hat sich mit der Darstellung von *gebromten Naphtalinderivaten* beschäftigt. Durch Einwirkung von Brom auf Naphtalin oder α-Monobromnaphtalin (4) erhielt Derselbe zwei *Dibromnaphtaline* (5), von denen das eine als Hauptproduct entsteht, das andere als Nebenproduct in der alkoholischen Mutterlauge verbleibt. Jenes schmilzt bei 81°, dieses bildet nach sechzig- bis siebzigmaligem Umkrystallisiren bei 60,5 bis 61° schmelzende kleine weifse Nadeln. Ersteres ist nach Ihm β-*Dibrom-* (81°), letzteres α-*Dibromnaphtalin* (60,5 bis 61°). — Läfst man auf α-*Dinitronaphtalin* (4) vom Schmelzpunkt 217° Phosphorpentabromid einwirken (im Original steht PCl_5; offenbar ein Druckfehler *F.*), so erhält man γ-*Dibromnaphtalin* (5), welches aus Essigsäure in glänzenden Schuppen, die bei 129° schmelzen, krystallisirt. Seiner Bildung nach dürfte diesem Körper die Constitution

```
CH=CH-C-CBr=CH
||     ||
CH=CBr-C-CH=CH
```

zukommen, dem bei 107° schmelzenden Dichlornaphtalin entsprechend (siehe oben S. 407). — Behandelt man α-Monobromnaphtalin mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., so entsteht ein dickes Oel, welches nach einigen Tagen fest wird und aus dem sodann nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol gelbe, bei 85° schmelzende Nadeln gewonnen werden können, die *Monobrommononitronaphtalin* ($C_{10}H_6BrNO_2$) sind. Diese Verbin-

(1) Ber. 1877, 379. — (2) Faust und Saame, JB. f. 1869, 483. — (3) Bull. soc. chim. [2] 28, 514, siehe auch JB. f. 1876, 406. — (4) JB. f. 1865, 562. — (5) Vgl. übrigens Darmstädter und Wichelhaus, JB. f. 1869, 476.

dung liefert mit Phosphorpentabromid β-Dibromnaphtalin vom Schmelzpunkte 80,5 bis 81°, welches letztere in der Kälte mit Salpetersäure zusammengebracht ein in gelben Nadeln krystallisirendes *Mononitro*derivat giebt, das den Schmelzpunkt 116,5° besitzt. Wirkt Phosphorpentabromid auf diesen Körper ein, so verwandelt er sich in β-*Tribromnaphtalin* ($C_{10}H_5Br_3$), eine Verbindung, die in verlängerten biegsamen, in Alkohol sehr leicht löslichen bei 85° schmelzenden Nadeln aus letzterem anschiefst. Das soeben erwähnte β-Dibromnaphtalin läfst sich auch aus der Diazonaphthionsäure (1) gewinnen mittelst Einwirkung von Bromwasserstoff auf dieselbe und Destillation des aus dem Reactionsproduct erhaltenen *monobromnaphtalinsulfosauren* Kaliums mit Phosphorpentabromid. Vertauscht man bei der Reaction letzteres mit Phosphorpentachlorid, so erhält man das correspondirende β-*Dichlornaphtalin* (2). — α-*Bromnaphtalinsulfosäure* entsteht durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf das α-Monobromnaphtalin. Das *Chlorid* derselben ($C_{10}H_6BrSO_2Cl$) krystallisirt aus Benzol in gut ausgebildeten, bei 86 bis 87° schmelzenden Prismen; das entsprechende *Amid* ($C_{10}H_6Br . SO_2NH_2$) bildet eine weifse bei 190° flüssig werdende Masse, die in Alkohol löslich ist, sich indessen in kaltem Wasser fast nicht, in kochendem Wasser sehr wenig löst. Behandelt man das Kaliumsalz der Sulfosäure mit Phosphorpentabromid, so erhält man zumeist das *Bromid* $C_{10}H_6BrSO_2Br$, das nach mehreren aus einem Gemisch von Aether und Benzol bewirkten Krystallisationen in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 114,5° sich darstellt. Einmal erhielt indefs Jolin bei dieser Reaction ein bei 159,5° schmelzendes *Dibromnaphtalin*. — Bringt man die α-*Naphtalinsulfosäure* mit 1 Mol. Brom zusammen, so gewinnt man ein Monobromderivat derselben unter gleichzeitiger Bildung eines Dibromnaphtalins. Das *Chlorid* der gebromten Säure ($C_{10}H_6BrSO_2Cl$) krystallisirt aus Aether-Benzol in farblosen gut ausgebildeten,

(1) Clève, JB. f. 1876, 676. — (2) JB. f. 1876, 676 und dieser Bericht S. 407.

bei 90° schmelzenden Prismen. Das entsprechende *Amid* bildet bei ungefähr 205° schmelzende Nadeln. Durch Behandlung des Kaliumsalzes der Bromnaphtalinsulfosäure mit einem Ueberschufs von Phosphorpentabromid entsteht das oben erwähnte γ-Dibromnaphtalin. — Im Gegensatz zu der α-Naphtalinsulfosäure giebt die β-*Naphtalinsulfosäure* bei Einwirkung eines Moleküls Brom als Hauptproduct ein *Dibrom*derivat, bestehend aus einer löslichen Krystallmasse, deren *Chlorid* ($C_{10}H_5Br_2 . SO_2Cl$) in Nadeln vom Schmelzpunkt 108 bis 109° erscheint und deren *Amid* ($C_{10}H_5Br_2 . SO_2NH_2$) weifse, aus kleinen schlecht ausgebildeten Nadeln bestehende Krusten bildet, die bei 237 bis 238° schmelzen. Auf das β-Dibromnaphtalinsulfosaure Kalium wirkt Phosphorpentabromid unter Bildung von γ-*Tribromnaphtalin* ein, das in kurzen und zerbrechlichen, bei 86,5° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — Noch ein viertes, das δ-*Dibromnaphtalin* kann durch Behandlung des Kaliumsalzes der α-Naphtalindisulfosäure (1) mit Phosphorpentabromid dargestellt werden. Es krystallisirt in dünnen gut ausgebildeten Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 140,5° liegt. — Endlich giebt Jolin folgende Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Dichlor- und Dibromnaphtalinderivate :

		$C_{10}H_6Br_2$	$C_{10}H_6Cl_2$
α	Schmelzpunkt	60,5 bis 61°	85 bis 86°
β	„	80,5 bis 81°	68°
γ	„	129°	107°
δ	„	140,5°	114°
ε	„	159,5° (?)	135° (?)

Aufserdem giebt es noch ein (η-)*Dichlornaphtalin* (2) vom Schmelzpunkt 48°, welches wahrscheinlich dem (η-)*Dibromnaphtalin* vom Schmelzpunkte 76 bis 77° (3) entspricht.

J. G. Kramers (4) hat ein drittes (5), das Ortho-*Monochlordiphenyl* ($C_{12}H_9Cl$) dargestellt. Zu dem Ende wird Diphenyl (6) mit Antimonpentachlorid versetzt und in das Gemisch Chlor bis

(1) Ebert und Merz, JB. f. 1876, 669. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 675. — (3) Darmstädter und Wichelhaus, JB. f. 1869, 476. — (4) Ann. Chem. 189, 142. — (5) JB. f. 1872, 357 und f. 1874, 404. — (6) JB. f. 1874, 408.

zur für Monoderivat berechneten Gewichtszunahme eingeleitet. Das mit Kali gewaschene Rohproduct bestand indessen neben dem neuen Körper noch aus Diphenyl, Para-Chlordiphenyl (1) und Para-Dichlordiphenyl (2). Durch fractionirte Destillation wird das Ortho-Monochlordiphenyl daraus rein gewonnen. Es bildet monokline Doppelpyramiden von der Grundform ± P und den Flächen ∞P, ∞P∞ und 0P, schmilzt bei 34° und siedet bei 267 bis 268°. In Benzol sowie Petroleumäther ist es sehr leicht löslich, amylalkoholische Kalilauge verändert es selbst beim Kochen nicht, auch schmelzendes Kali, Bleioxyd oder Zinkoxyd scheinen es nicht anzugreifen. Rauchende Schwefelsäure löst es zu Sulfosäuren, aus deren Kaliumsalzen sich das Chlordiphenyl durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 230° wieder regeneriren läfst. Durch Chromsäure in Eisessig wird das Ortho-Monochlordiphenyl in *Orthochlorbenzoësäure* umgewandelt, wodurch seine Constitution aufgeklärt ist.

A. Arzruni (3) untersuchte das *Dibromfluoren*, welches einerseits von Barbier (4) andrerseits von Fittig und A. Schmitz (5) dargestellt worden war und fand es dimorph. Die von Barbier erhaltenen Krystalle sind bereits früher (4) krystallographisch beschrieben worden, da aber die Winkelverhältnisse aus den früheren mit den neueren Versuchen nicht übereinstimmen, so geben wir die letzteren Resultate hier dazu: ∞P : ∞P = 82°,20′; ∞P : 0P = 82°,2′; ∞P : ∞P∞ = 48°,46′; 0P : ∞P∞ = 77°,50′; −P : 0P = 49°,0′; −P : ∞P = 33°,24′; ∞P2 : ∞P = 17°,38′; ∞P2 : 0P = 85°,5′; ∞P2 : ∞P2 = 47°,18′. Neben der ziemlich vollkommenen Spaltbarkeit nach 0P, wie früher angegeben, besitzen die Krystalle noch eine weniger vollkommne nach ∞P∞. Das Achsenverhältnifs ist : a : b : c = 1,1670 : 1 : 1,0650 und die Achsenschiefe β = 77°,52′. — Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zur Symmetrieebene und gegen die Achse c unter

(1) JB. f. 1874, 404. — (2) JB. f. 1866, 463. — (3) Zeitschr. Kryst. 1, 624. — (4) JB. f. 1874, 415. — (5) Inauguraldissertation, Strafsburg, 1877.

41°,52′ im spitzen Winkel β geneigt. Die erste Mittellinie ist in der Symmetrieebene, die zweite fällt mit der Symmetrieachse zusammen. An zwei Spaltungsplatten nach der Symmetrieebene wurde der stumpfe Achsenwinkel in Oel mit Natriumlicht gemessen, wonach sich ergab : $2H_0$ = 141°,32′. — Die andere Modification des Dibromfluorens war aus dem synthetischen Fluoren (1) bereitet und konnte manchmal durch Umkrystallisiren der ersteren Modification aus viel Schwefelkohlenstoff erhalten werden. Sie schmilzt bei 162 bis 163° (Barbier's Dibromfluoren schmilzt bei 166 bis 167°), gehört wie ihr Isomeres dem monoklinen System an und zeigt die Combinationen ∞P, P∞ und 0P, zu welchen manchmal noch ∞P∞ hinzukommt. Die Krystalle zeigen eine vollkommne Spaltbarkeit nach 0P und eine weniger vollkommne nach ∞P∞. Die Winkelwerthe sind wesentlich andere für diese als für die Barbier'sche Modification : ∞P : ∞P = 57°,42′; ∞P : 0P = 79°,48½′; P∞ : 0P = 34°,20′; P∞ : P∞ (01$\bar{1}$) = 111°,37′; P∞ : ∞P = 65°,10′; P∞ : ∞P ($\bar{1}$10) = 82°,59′; das Achsenverhältniſs a : b : c = 0,5625 : 1 : 0,6974 und β = 78°,21′. Bei diesen Krystallen liegt gleichfalls die Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene, bildet aber mit der Achse c einen Winkel von 35°,21′ im spitzen Winkel β. Die erste Mittellinie liegt auch hier in der Symmetrieebene und die zweite ist die Symmetrieachse. Der stumpfe Achsenwinkel wurde an zwei Platten nach ∞P∞ in Oel mit Natriumlicht gemessen. Er betrug : $2H_0$ = 121°,58′. — Die Formen beider Modificationen lassen sich nicht aufeinander zurückführen.

O. Lehmann (2) hat aus den von Arzruni (siehe oben) untersuchten zwei Modificationen (α- nach Barbier; β- nach Schmitz) des *Dibromfluorens* durch Erwärmen zwei neue (γ- und δ-) Modificationen erhalten. Die γ-Modification bildet sich sowohl aus α- als β-Dibromfluoren (aus diesem früher wie aus jenem), lange bevor sie auf ihren sonst angegebenen Schmelz-

(1) Siehe Fittig, diesen Bericht S. 388. — (2) Zeitschr. Kryst. 1, 626.

punkt erhitzt worden sind. Dieselbe entsteht auch durch Abkühlen der geschmolzenen α- oder β-Modification. Sie löst sich leicht in Benzol wie Terpentin und krystallisirt daraus derartig, dafs ein Antheil sich in die α-Modification dabei verwandelt, ein anderer der γ-Modification verbleibt und endlich ein dritter in einer neuen δ-Modification erscheint. Letztere scheint die labilste zu sein, da sie im trocknen Zustande beim Erwärmen sehr bald in die γ-Modification übergeht.

F. Schwarzer (1) hat einige *Hologenderivate des Anthracens* untersucht. *Dichloranthracentetrabromid* (2) entsteht durch Einwirkung von Bromdämpfen auf Dichloranthracen während einiger Zeit. Die Verbindung bildet leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Aether lösliche weifse atlasglänzende Nadeln, die bei 166° schmelzen. Durch Erhitzen im Oelbad auf 180 bis 190° erhält man aus derselben *Dichlormonobromanthracen*, sowie durch Kochen mit alkoholischem Kali *Dichlordibromanthracen*. Ersteres ($C_{14}H_7Cl_2Br$) krystallisirt aus Benzol in kleinen grünlichgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 168°, die in Benzol wie in Chloroform leicht löslich sind; letzteres ($C_{14}H_6Cl_2Br_2$) in gelben Nädelchen, die nach dem Sublimiren bei 251 bis 252° schmelzen und leicht in Benzol, dagegen schwer sich in Alkohol und Eisessig lösen. — *Dichloranthracendichlorid* ($C_{14}H_8Cl_2Cl_2$) wird derart aus Chlor und einer Lösung von Anthracen in Chloroform bereitet, dafs man in diese so lange das Gas leitet, bis die anfangs gebildete dickflüssige Masse wieder dünn und klar geworden. Aus dem Rohproduct erhält man sodann die reine Verbindung durch Abdestilliren des Chloroforms, Abwaschen der rückständigen Krystallmasse mit Aether und Umkrystallisiren derselben aus Chloroform. Der neue Körper bildet wasserklare Prismen vom Schmelzpunkt 149 bis 150° und ist in Chloroform und Benzol leicht, schwer löslich in Alkohol und Aether. Erhitzt man ihn im Oelbade auf 170°, so entsteht

(1) Ber. 1877, 376. — (2) Siehe die JB. f. 1869, 491 erwähnte Abhandlung.

Trichloranthracen neben wenig Dichloranthracen. Dieselbe Zersetzung findet beim Aufbewahren des Additionsproductes selbst in geschlossenen Gefäſsen allmählich statt. Das erwähnte *Trichloranthracen* ($C_{14}H_7Cl_3$) ist vielleicht identisch mit dem von Gräbe und Liebermann (1) beschriebenen Körper. Es krystallisirt aus Alkohol in langen gelben, bei 162 bis 163° schmelzenden Nadeln, deren alkoholische Lösung eine blaue Fluorescenz zeigen; durch Salpetersäure wird es nur schwierig angegriffen. — Erhitzt man das Dichloranthracendichlorid mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr über 100°, so bildet sich *Anthrachinon* und dasselbe Product entsteht, wenn man das Dichloranthracendichlorid mit alkoholischem Kalium oder conc. Schwefelsäure behandelt. Nach dieser Umsetzung betrachtet Schwarzer das Additionsproduct als das Chlorid des Anthrachinons und giebt ihm folgende Formel :

ClCl

ClCl

Diehl (2) beschäftigte sich mit den höheren *Halogenderivaten* des *Anthracens*, *Anthrachinons* und *Alizarins*. Mittelst Chlor und respect. Bromjod entstehen aus Anthracen unter Erwärmen die Körper $C_{14}H_4Cl_6$ und $C_{14}H_4Br_6$. Erhitzt man die Masse auf 220°, so entsteht nach derselben Methode der Körper $C_{14}H_3Br_7$. Diese Verbindungen sind sämmtlich sublimirbar, schwerlöslich und krystallisiren in gelblichen Nadeln. Aus denjenigen der Formel $C_{14}H_4Cl_6$ und $C_{14}H_4Br_6$ entstehen durch Oxydation die respect. Anthrachinone : $C_{14}H_4Cl_4O_2$ und $C_{14}H_4Br_4O_2$. Verwendet man Chlorantimon, so entstehen aus dem Anthracen, Anthrachinon und Alizarin die respect. Körper *Octochloranthracen*, *Pentachloranthrachinon* und *Tetrachloralizarin*. Diese werden durch weitere Einwirkung des Reagenses zu *Perchlorbenzol* und Perchlormethan zersetzt. Das Pentachloranthrachinon liefert hierbei

(1) JB. f. 1871, 548. — (2) Ber. 1877, 403 (Corresp.) und 1233 (Corresp.).

aufserdem Kohlensäure, das Tetrachloralizarin Perchloräthan. — Durch fortgesetztes Bromiren lassen sich *Octobromanthracen*, *Pentabromanthrachinon* und *Tetrabromalizarin* erhalten, von denen die beiden ersteren Körper durch jodhaltiges Brom selbst bei sehr hoher Temperatur nicht weiter angegriffen werden, das Tetrabromalizarin indefs noch unter 200° mit Bildung von *Pentabrombenzol*, Kohlendioxyd und Perbrommethan zerstört wird. — *Tribromanthrachinon* (1) liefert nach Diehl beim Verschmelzen mit Natron glatt *Purpurin*; verwendet man Kali, so entsteht zwar anfangs auch dasselbe, später indefs ein *Oxypurpurin*.

W. Hammerschlag (2) hat ausgehend vom Tetrabromanthracen (3) einige *Bromderivate des Anthracens* dargestellt. — *Tetrabromanthracentetrabromid* ($C_{14}H_6Br_4$, Br_4) wurde durch Hinstellen von Tetrabromanthracen neben Bromdämpfen während mehrerer Tage unter einer Glasglocke dargestellt. Dasselbe bildet nach dem Waschen mit Aether ein weifses, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliches Pulver, das am besten aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt werden kann und nach dem Umkrystallisiren in farblosen, bei 212° schmelzenden Prismen erscheint. Durch Erhitzen auf 230° entsteht aus dem neuen Körper *Pentabromanthracen*. Dasselbe läfst sich mittelst Benzol reinigen und bildet sodann einen pulverförmigen gelben, etwa bei 212° schmelzenden Körper, welcher sublimationsfähig ist und sich in Alkohol, Aether und verdünnter Essigsäure schwierig, in Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff leicht löst. Behandelt man das Pentabromanthracen mit Chromsäure in Eisessig, so geht es in *Tribromanthrachinon* über. Dieses schmilzt bei 365°, löst sich ziemlich leicht in den Homologen des Benzols sowie Eisessig, ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, und fast nicht in Alkohol und Aether. Es sublimirt in breiten glatten Nadeln. Aus dem Tetrabromanthracentetrabromid entsteht mittelst alkoholischen Natrons bei ge-

(1) Siehe diesen Bericht: Hammerschlag, diese Seite. — (2) Ber. 1877, 1212. — (3) JB. f. 1869, 492.

lindem Erwärmen *Hexabromanthracen* ($C_{14}H_4Br_6$), ein Körper, den man am besten aus zwischen 130 und 160° siedendem Petroleum umkrystallisirt und der sodann in seideglänzenden, goldgelben, noch nicht bei 370° schmelzenden sublimationsfähigen Nadeln krystallisirt. Freiwillig nimmt dasselbe kein Brom mehr auf. Durch Chromsäure entsteht daraus *Tetrabromanthrachinon* ($C_{14}H_4Br_4O_2$). Dieses läfst sich nur aus Schwefelkohlenstoff gereinigt in kleinen gelben Nadeln erhalten, während es aus anderen Lösungsmitteln sich als Pulver ausscheidet. Mittelst Natriumhydroxyd geht es in Alizarin über.

F. Müller (1) berichtet über *Isodibromanthracen* in einer kurzen Notiz. Dasselbe wurde durch Reduction des Dibromanthrachinons (2) mittelst Jodwasserstoff erhalten bei Gegenwart von rothem Phosphor und der Temperatur von 150°. Der neue Körper krystallisirt in viereckigen Formen und schmilzt bei 190°.

Zetter (3) erhielt aus Phenanthren als höchstes Chlorirungsproduct *Octochlorphenanthren*. Dieses zerfällt in höherer Temperatur leicht zu Perchlorbenzol und Perchlormethan. Durch Brom entsteht aus Phenanthren als Endproduct *Heptabromphenanthren*. — Im Anschlusse hieran berichtet Derselbe, dafs *Diphensäure*, *Carbazol* und *Benzidin* bei der erschöpfenden Chlorirung *Perchlordiphenyl* liefern.

Derselbe (4) erhielt bei erschöpfender Chlorirung von in Eisessig gelöstem Phenanthren bei niedriger Temperatur *Dichlorphenanthrentetrachlorür* ($C_{14}H_8Cl_2Cl_4$), eine in Nadeln krystallisirende Verbindung.

E. T. Smith (5) erhielt durch weitergehende Chlorirung von *Benzotrichlorid* einen Körper von der Zusammensetzung $C_{21}Cl_{26}$ [= $C_6Cl_4CCl_3$. $C_6Cl_5CCl_3$. $C_6Cl_4CCl_3$ (?)]. Zu dem Ende wird in eine grofse, Benzotrichlorid enthaltende Flasche Chlor geleitet, bis jenes nicht mehr davon absorbirt und der übrige Theil derselben mit dem Gase angefüllt ist. Man stellt darauf

(1) Bull. soc. chim. [2] **27**, 368 (Corresp.). — (2) JB. f. 1869, 493. — (3) Ber. 1877, 1233. — (4) Ber. 1877, 89 (Corresp.). — (5) American Philosophical Society **29** (Mai 4, 1877).

die Flasche in die Sonne während einiger Tage, bis das überschüssige Chlor absorbirt ist und wiederholt die ganze Operation so häufig, als augenscheinlich noch Chlor verschwindet. Nachdem darauf das Gefäfs an einen ziemlich kühlen Ort gestellt worden ist, bilden sich nach einigen Monaten Krystalle in der Masse, welche abgeprefst und aus Chloroform umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt der reinen, aus dem Körper $C_{21}Cl_{26}$ bestehenden Krystalle liegt zwischen 152 und 153°. Er besitzt einen campherähnlichen Geruch, ist nicht in Wasser und Alkohol, hingegen leicht in Chloroform löslich und ohne Zersetzung flüchtig. Heifse Salpetersäure selbst ist auf denselben ohne Wirkung. Löst man den Chlorkohlenstoff $C_{21}Cl_{26}$ auf in einer Mischung von Alkohol und Chloroform, fügt Zink und Schwefelsäure hinzu und läfst einige Zeit bei 60° stehen, so wird ein Atom Chlor durch Wasserstoff ersetzt und man erhält den Körper $C_{21}HCl_{25}$. Dieser krystallisirt aus Alkohol in schönen farblosen quadratischen Tafeln, die bei 102° schmelzen und in Wasser nicht, sehr leicht aber in Chloroform löslich sind. Schmilzt man ihn auf einer Glastafel, so verbleibt er längere Zeit in einer plastischen Masse; die Einwirkung von Natriumamalgam wurde zu keinem Resultat gebracht. — Unterwirft man die in Alkohol vertheilte Substanz $C_{21}Cl_{26}$ der Einwirkung von Natriumamalgam während vier Wochen auf dem Sandbade, so bildet sich neben einem mit Wasserdampf flüchtigem Oel eine gleichfalls damit flüchtige Säure, die sich im Kühlrohr in Nadeln absetzt, welche gereinigt gegen 127° schmelzen. Das Oel erwies sich chlorhaltig und gab bei der Analyse 38,6 Proc. C, 52,33 Proc. Cl und 4,94 Proc. H.

Nitroverbindungen der Fettreihe.

J. Züblin (1) hat das *normale Nitrobutan*, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NO_2$, durch allmähliches Eintragen von Silbernitrit

(1) Ber. 1877, 2083.

in gekühltes Normalbutyljodür dargestellt. Das Reactionsproduct wurde mit Aether extrahirt und das Gemenge von Aether, Nitrokörper (Ausbeute 53 Proc.) und Nitrit durch Fractioniren getrennt. — Es ist eine farblose angenehm riechende Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist, bei 151 bis 152° (corr.) unzersetzt siedet, sich in conc. Kalilauge löst und mit Säuren unverändert ausscheiden läfst. — Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht *Normalbutylamin*, welches die Eigenschaft hat, Kupfer-, Silber- und Quecksilbersalze leicht zu reduciren. — Durch conc. Chlorwasserstoffsäure bei 140° wird es in Hydroxylamin und *Normalbuttersäure* verwandelt. — Die nicht rein erhaltene *Normalbutylnitrolsäure* aus Normalnitrobutan und salpetriger Säure ist ein gelbliches Oel, das sich in Alkalien mit intensiv rother Farbe löst. — Normales *Monobromnitrobutan* aus Normalnitrobutankalium und Brom ist ein schweres schwach gelbliches bei 180 bis 181° fast unzersetzt siedendes Oel, das auch mit den Wasserdämpfen flüchtig ist und saure Eigenschaften besitzt. — Das normale *Dibromnitrobutan*, aus Brom und normalem Nitrobutan in Gegenwart von Kalilauge, bildet ein schweres gelbliches, stechend riechendes Oel, welches mit den Wasserdämpfen flüchtig ist und unter Zersetzung bei 203 bis 204° (corr.) destillirt. Es ist in Kalilauge unlöslich und besitzt keine sauren Eigenschaften. — Aus dem Normalbromnitrobutan stellte Er durch Lösen in Kali, Versetzen mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether das normale *Dinitrobutan* dar, ein gelbliches bei 190° unter Zersetzung siedendes Oel, aus dem das *Kalium-* und *Silbersalz* in gelben glänzenden Blättern erhalten wurde. Aus dem Kaliumsalz entstand mit Bromwasser ein gelbliches, stehend riechendes Oel, wahrscheinlich normales Bromdinitrobutan.

Derselbe (1) hat das schon von Demole (2) erhaltene *Isonitrobutan*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!CH . CH_2 . NO_2$, weiter studirt. *Isobrom-*

(1) Ber. 1877, 2087. — (2) JB. f. 1875, 274.

nitrobutan [$(CH_3)_2 . CH . CHBrNO_2$] ist ein schweres bei 173 bis 175° (corr.) siedendes Oel, das hieraus dargestellte *Isodinitrobutan* [$(CH_3)_2 . CH . CH(NO_2)_2$] ist ein gelbliches nicht unzersetzt destillirendes Oel, dessen *Kalium-* und *Silbersalz* in gelben glänzenden Nadeln anschiefsen. — *Isobromdinitrobutan* [$(CH_3)_2 . CH . C\langle^{Br}_{(NO_2)_2}$] wird als eine farblose, glasglänzende, campherähnliche Masse von stechendem Geruch, welche bei + 38° schmilzt, erhalten. — Aus Diazobenzolnitrat und Isonitrobutankalium entsteht *Isonitrobutylazophenyl*, das sich als ein gelbliches in Alkalien mit gelbrother Farbe lösliches Oel abscheidet.

Nitroverbindungen der aromatischen Reihe.

C. Bodewig (1) untersuchte einige von A. Laubenheimer dargestellte Nitrobrom- und Nitrochlorderivate des Benzols krystallographisch. 1) *Metabromnitrobenzol* (2) hat rhombisches Krystallsystem mit dem Achsenverhältnifs a : b : c = 0,4957 : 1 : 0,5549; Combinationen : (110) ∞P; (011) $\breve{P}\infty$ und (010) $\infty\breve{P}\infty$. Beobachtete Winkel (110) : (1$\bar{1}$0) = 52°,44'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 58°,3'; (110) : (011) = 77°,44'. Spaltbarkeit vollkommen nach (010) $\infty\breve{P}\infty$. Die Ebene der optischen Achsen ist (100) $\infty\bar{P}\infty$, Achse c erste Mittellinie; Doppelbrechung negativ. Der spitze Achsenwinkel in Oel konnte an einer nach (001) 0P geschliffenen Platte nur annähernd gemessen werden, wonach für Li-Roth : $2H_0$ = 83°,8', für Na-Gelb $2H_0$ = 83°,56' sich ergab. Der genauer zu messende stumpfe Achsenwinkel an einer natürlichen Platte nach (010) $\infty\breve{P}\infty$ wurde befunden : für Li-Roth : $2H_0$ = 114°,12'; Na-Gelb : $2H_0$ = 113°,31'. Das Metabromnitrobenzol ist mit dem Metachlornitrobenzol (3) isomorph.

(1) Zeitschr. Kryst. **1**, 587. — (2) JB. f. 1875, 368. — (3) JB. f. 1876, 375.

— 2) *Nitrometabromnitrobenzol* (nach Körner vom Schmelzpunkt 59,4°) krystallisirt monoklin, hat das Achsenverhältnifs a : b : c = 0,688 : 1 : 0,5495 und β = 86°,35′. Formen : (100) ∞P∞; (010) ∞P∞; (011) P∞ ($\bar{2}$33) P $^3/_2$; (130) ∞P3; (230) ∞P $^3/_2$; (430) ∞P $^3/_4$. Beobachtete Winkel : (130) : ($\bar{1}$30) = 128°,12′; (430) : (4$\bar{3}$0) = 54°,12′; (130) : (230) = 18°,0′; (011) : (100) = 86°,43′; (100) : $\bar{2}$33) = 67°,55′; (011) : (0$\bar{1}$1) = 57°,22′; ($\bar{2}$33) : ($\bar{2}\bar{3}$3) = 52°,47′; ($\bar{2}$33) : ($\bar{1}$30) = 55°,38′; (011) : (130) = 62°,31′; (011) : ($\bar{2}\bar{3}$3) = 61°,28′; (011) : ($\bar{2}$33) = 25°,18′; ($\bar{2}$33) : ($\bar{4}$30) = 57°,36′; (011) : (430) = 74°,41′; ($\bar{2}$33) : ($\bar{2}$30) = 54°,25′; (011) : (230) = 66°,37′. Die Krystalle sind tafelförmig nach (100) ausgebildet, die Spaltbarkeit ist vollkommen nach (010); die optischen Achsen liegen in der Symmetrieebene. Das Nitrometabromnitrobenzol ist isomorph mit dem Nitrometachlornitrobenzol (1). — *Nitroparadichlorbenzol* (2) bildet trikline Krystalle vom Achsenverhältnifs a : b : c = 0,8763 : 1 : ? Die Neigungswinkel sind α = 73°,1′; β = 112°,58′; γ = 109°,52′. Formen : (1$\bar{1}$0) ∞P; (100) ∞$\bar{P}$∞; (010) ∞P̆∞; Spaltbarkeit nach (001) 0P. Beobachtete Winkel : (1$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$0) = 58°,42′; (1$\bar{1}$0) : (001) = 64°,56′; (001) : (010) = 100°,37,5′; (001) : (100) = 71°,8′; (1$\bar{1}$0) : (100) = 46°,8′; (100) : (010) = 75°,9′. Von den optischen Achsen steht die erste Mittellinie fast normal zur Spaltungsebene. Der mit einer Spaltungsplatte gemessene Achsenwinkel in Oel beträgt : für Li-Roth = 78°,22′; für Na-Gelb = 77°,53′. Die Doppelbrechung ist negativ. — 3) *Nitrometadibrombenzol* (3) vom Schmelzpunkt 104,5° krystallisirt monoklin, hat das Achsenverhältnifs a : b : c = 0,5795 : 1 : 0,2839; β = 56°,12′ und die Combinationen (110) ∞P; (100) ∞P∞; (001) 0P; (011) P∞. Die Winkel sind die folgenden (110) : (1$\bar{1}$0) = 51°26′; (011) : (0$\bar{1}$1) = 26°34′; (100) : (001) = 56°5′;

(1) JB. f. 1876, 376. — (2) Jungfleisch, JB. f. 1867, 347. — (3) JB. f. 1875, 307.

(100) : (011) = 57°4′; (110) : (011) = 54°1′; ($\bar{1}$10) : (011) = 112°56′; (110) : (001) = 59°44½′. Die Spaltbarkeit der Krystalle ist vollkommen nach (001) 0P; die optische Achsenebene steht senkrecht zu (010). Eine Spaltungsplatte nach (001) 0P ergab : 2 E = 72°56′ für Li-Roth und = 72°19′ für Na-Gelb. Die Doppelbrechung ist sehr stark negativ. — 4) *Dinitrochlorbenzol* existirt nach Jungfleisch (1) in zwei physikalisch isomeren Modificationen, welche bereits von des Cloizeaux krystallographisch (2) untersucht wurden. Die *α-Modification* vom Schmelzpunkt 50° hat nach Bodewig rhombisches Krystallsystem, besitzt das Achsenverhältnifs a : b : c = 0,8086 : 1 : 0,7128 und die Combinationen (110) ∞P, (001) 0P, (101) $\bar{P}\infty$, (011) $\breve{P}\infty$. Beobachtete Winkel : (110) : (1$\bar{1}$0) = 77°55′; (101) : (001) = 41°20′; (011) : (001) = 35°29′; (011) : (110) = 68°35′. Die optische Achsenebene liegt bei (010) ∞$\breve{P}\infty$, Verticalaxe erste Mittellinie; scheinbarer Achsenwinkel in Luft beträgt: 2 E = 102°46′ für Li-Roth und 109°49′ für Blau. Die *β-Modification* vom Schmelzpunkt 43° besitzt das Krystallsystem : rhombisch, sphenoïdisch hemiedrisch und übereinstimmend mit den früheren Angaben von des Cloizeaux, die Achsenverhältnisse a : b : c = 0,8346 : 1 : 0,3866 mit den Combinationen (110) ∞P; (120) ∞$\breve{P}$2; (100) ∞$\bar{P}\infty$; (010) ∞$\breve{P}\infty$; *x* (111) $\frac{P}{2}$l, (101) $\bar{P}\infty$; (011) $\breve{P}\infty$. Nach Bodewig sind die beobachteten Winkel : (110) : (1$\bar{1}$0) = 79°31′; (120) : (1$\bar{2}$0) = 118°42′; (111) : (010) = 70°29′; (111) : (101) 19°39′. Die Krystalle sind spaltbar nach (010) ∞$\breve{P}\infty$; optische Achsenebene (100) ∞$\bar{P}\infty$; Achse b erste Mittellinie; scheinbarer Achsenwinkel in Luft ist gleich 2 E = 94°15′ Roth; 99° Blau. Die Doppelbrechung ist positiv. — An diese Untersuchungen schliefst Bodewig besondere Betrachtungen an, auf welche verwiesen werden mufs.

F. Beilstein und A. Kurbatow (3) haben *Dinitrochlorbenzol* und *Nitroparadichlorbenzol* der Einwirkung von Schwefel-

(1) JB. f. 1867, 845. — (2) Daselbst. — (3) Ber. 1877, 1993 und 2059 (Corresp.).

wasserstoff ausgesetzt und dadurch nicht eine Reduction der Nitrogruppen, sondern eine Ersetzung des Chlors durch Schwefel beobachtet. — I. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine warme alkoholische Lösung von Dinitrochlorbenzol $[C_6H_3Cl_{[1]}(NO_2)_{[2]}(NO_2)_{[4]}]$ mit dem Schmelzpunkt 53°, die mit wenig conc. Ammoniak versetzt ist, so erhält man *Tetranitrophenylsulfid* $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S$ nach der Gleichung :

$$2\,C_6H_3Cl(NO_2)_2 + 2\,NH_3 + H_2S = [C_6H_3(NO_2)_2]_2S + 2\,NH_4Cl.$$

Dasselbe krystallisirt aus Eisessig, worin es sich sehr schwer löst, in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 193°. In Benzol, Alkohol und Schwefelkohlenstoff ist es fast nicht löslich. Erhitzt man es mit rauchender Salpetersäure auf 120°, so erhält man ein aus Eisessig in gelben Prismen krystallisirendes Sulfon vom Schmelzpunkt 240 bis 241°. Das Tetranitrophenylsulfid entsteht auch durch Einwirkung von Schwefelkalium oder Kaliumsulfhydrat auf das gleiche Dinitrochlorbenzol. — II. Wird in beschriebener Weise Nitroparadichlorbenzol $[C_6H_3Cl_{[1]}Cl_{[4]}(NO_2)_{[2]}]$ vom Schmelzpunkt 55° mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff oder auch Kaliumsulfhydrat behandelt, so erhält man *Chlornitrophenylmercaptan* $[C_6H_3(SH)_{[1]}Cl_{[4]}(NO_2)_{[2]}]$ in gelben Blättchen, die zwischen 212 und 213° schmelzen, in Eisessig schwer, sehr schwer in Alkohol und Schwefelkohlenstoff und leichter in Benzol löslich sind. Verwendet man alkoholisches Schwefelkalium, so entsteht aus dem Nitroparadichlorbenzol *Dichlordinitrophenylsulfid* $[C_6H_3Cl(NO_2)]_2S$, welches aus Eisessig in gelben, bei 149 bis 150° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

P. T. Austen (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Dinitroparadibrombenzol* zum Theil anderen Orts veröffentlicht.

W. A. Tilden und W. A. Shenstone (3) haben einige *Nitrosoderivate der Terpene* $(C_{10}H_{16}NOCl)$ dargestellt mittelst Nitrosylchlorid. Letzteres war durch Zersetzung der Bleikammerkrystalle mittelst Kochsalz (4) bereitet oder auch derart,

(1) Sill. Am. J. [3] **13**, 95. — (2) JB. f. 1876, 383. — (3) Chem. Soc. J. 1877, **1**, 554; Chem. News **35**, 121. — (4) JB. f. 1875, 390.

dafs man auf mit Chlorwasserstoff getränktes Kochsalz eine Lösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure tropfen liefs. Für die Reaction wird das Terpen in 3 bis 4 Volumen Chloroform aufgelöst (bei Anwendung von Terpentinöl genügt 1/2 Volum Chloroform) und dann unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung bei — 10° mit dem Nitrosylchlorid gesättigt. Die Reaction ist beendet, wenn in einer herausgenommenen Probe durch Alkohol ein krystallinischer weifser Niederschlag erzeugt, der durch weitere Einwirkung des Chlorids nicht augenscheinlich vermehrt wird. Man schüttet darauf das Ganze in sein dreifaches Volum Methylalkohol, läfst damit eine halbe Stunde stehen, wäscht den gebildeten krystallinischen Niederschlag mit Alkohol und trocknet ihn sodann an der Luft. Verwendet man die Terpene von Kümmel, Bergamot, Citrone oder Apfelsine, so gebraucht man statt des Chloroforms zweckmäfsig das fünf- bis sechsfache Volum von Methylalkohol und kühlt während der Operation wie sonst bis — 10° ab. Das Ende derselben wird dann durch ein leichtes Aufbrausen angezeigt. Das so erzeugte Rohproduct läfst sich wenn nöthig durch Auflösen in Chloroform und Ausfällen mittelst Alkohol reinigen. — *Nitrosochloridaustralen*, aus amerikanischem rechtsdrehendem, zwischen 160 und 161° siedendem Terpentinöl mit dem Drehungsvermögen $(\alpha)_D$ = + 17,5°, schmilzt unter Zersetzung bei 103° und bildet nach dem Erwärmen mit Alkohol und alkoholischem Kali unter Verlust von HCl *Nitrosoterpen* ($C_{10}H_{15}NO$, Schmelzpunkt 129° corr.), welches letztere aus der alkalischen Lösung durch Neutralisiren und Verdampfen hinterbleibt. — *Nitrosochlorid-Terebenthen*, aus französischem, linksdrehendem, zwischen 156 und 160° siedendem Terpentinöl, bildet ein dem obigen sehr ähnliches Product. Ein kleiner Unterschied läfst sich indefs dadurch constatiren, dafs die durch alkoholisches Kali gewonnenen Nitrosoterpene, welche im Schmelzpunkt und in der optischen Indifferenz gleiches Verhalten zeigen, verschiedene Krystallform besitzen. — Von den *Terpenen* aus *Salvia officinalis* giebt das eine zwischen 158 und 160° siedende, dem ein Rotationsvermögen von $(\alpha)_D$ = — 32,2° zukommt, dasselbe vom Australen gewonnene Nitrosode-

rivat; das andere vom Siedepunkt zwischen 168 und 176° mit dem Drehungsvermögen $(\alpha)_D = -17,7°$ mit Nitrosylchlorid kein analoges Derivat, sondern wird unter Aufbrausen zu öligen Substanzen verändert. — *Terpen* von *Juniperus communis*, aus den unter 160° siedenden Antheilen des rohen Oels gewonnen, welches ein Rotationsvermögen von $(\alpha)_D = -1°$ zeigte, gab ein Nitrosochloridterpen, welches dem Zersetzungsproduct durch alkoholisches Kali (Nitrosoterpen vom Schmelzpunkt 128,5°) nach mit dem aus Australen bereiteten identisch zu sein scheint. — *Inactives Terpen*, welches mittelst Schwefelsäure sowohl aus rechts- als linksdrehendem Terpentinöl gewonnen war und bei 156 bis 159° siedete, gab kein krystallinisches Nitrosylchlorid-derivat. — *Nitrosylchloridhesperiden* (Schmelzpunkt 103°) aus Portugalessenz vom Siedepunkt 174 bis 175°, welches ein Rotationsvermögen von $(\alpha)_D = +85,9°$ besitzt, liefert durch alkoholisches Kalium ein braunes öliges Product, woraus ein krystallinisches *Nitrosoderivat* gewonnen werden kann. Um dieses indeſs in gröſserer Menge zu erhalten, verwendet man das Nitrosochloridhesperiden, welches durch Erhitzen auf seinen Schmelzp. den neuen Körper bildet. Zu dem Ende verfährt man so, daſs man das Chlorid in Portionen von 1 g in Proberöhrchen sofort nach dem Schmelzen durch Wasser abkühlt und die gebildete honigähnliche Masse nach einigen Stunden mit Alkohol aufnimmt und hinstellt. Hierdurch scheiden sich flache Prismen vom Schmelzpunkt 71° ab, welche viel löslicher in Alkohol als die oben beschriebenen isomeren Körper sind, sublimirt werden können, aber sich bei Ueberführen in Dampfform polymerisiren, wodurch eine damit vorgenommene Dampfdichtebestimmung mislang. Die *Isomerie* dieses Körpers mit den aus Australen und Terebenthen dargestellten Körpern ergiebt sich auſserdem dadurch, daſs er linksdrehend ist, obschon er aus rechtsdrehendem Terpen dargestellt wurde $[(\alpha)_D = -36,6°]$. Fügt man zur Chloroformlösung dieses Nitrosohesperidens *Brom* und verdunstet, so scheidet sich die Verbindung $C_{10}H_{15}(NO)Br_2$ in einer halb krystallinischen Masse aus. — *Terpen* von *Kümmelöl*, welches unter 178° siedet und das Rotationsvermögen (100 mm) von

+ 11° besitzt, giebt ein *Nitrosochloridtereben*, das durch Zersetzung in der Hitze ein mit dem eben beschriebenen identisches *Nitrosotereben* (Schmelzpunkt 71°) liefert. — *Terpen* von *Bergamotöl* wurde vom Siedepunkte 176° und dem Drehungsvermögen (100 mm) von + 75,6° verwendet. Das entsprechende Nitrosochlorid schmolz gegen 98° und verwandelte sich bei dieser Temperatur in ein bei 71° schmelzendes *Nitrosoterpen*, welches indeſs trotz seines Schmelzpunktes und seiner linksdrehenden Eigenschaften nicht identisch mit dem beschriebenen zu sein scheint, da es nicht in breiten flachen, sondern in langen dünnen Prismen krystallisirt. — *Terpen* aus *Citronenöl* vom Siedepunkte 173 bis 176° und dem Rotationsvermögen (100 mm) von + 61,5° bildet nur miſslich ein *Nitrosochloridderivat*, aus welchem kein krystallinisches Nitrosoderivat entsteht. — Aus dem Oel von *Juniperus Sabina* konnten keine betreffenden Derivate gewonnen werden.

J. Guareschi (1) giebt in einer vorläufigen Mittheilung einige Notizen über *Nitronaphtalinderivate*. Nach verschiedenen Methoden dargestelltes *Nitronaphtalin* schmolz bei 58 bis 59° und gab bei der Oxydation Nitrophtalsäure vom Schmelzpunkt 208 bis 210° wahrscheinlich neben Dinaphtyl. Durch Brom in der Wärme entstanden daraus *Bromnitronaphtaline* vom Schmelzpunkt 122° respect. 100°, wahrscheinlich neben dem bei 81° schmelzenden Dibromnaphtalin. — Bei der Nitrirung von α-Dibromnaphtalin (Schmelzpunkt 81°) (2) bildete sich neben Bromdinitronaphtalin eine *Bromphtalsäure* vom Schmelzpunkte 135°, die weiſse sublimirbare Nadeln eines bei 207 bis 208° schmelzenden Anhydrids gab. — *β-Dibromnaphtalin* schmilzt nach Guareschi bei 71° und hält Er es identisch mit dem von Wichelhaus und Darmstädter (3) dargestellten Körper.

(1) Gazz. chim. ital. 7, 24; Ber. 1877, 294 (Corresp.). — (2) Siehe Jolin, diesen JB. S. 412. — (3) Dieser JB. S. 414 und JB. f. 1869, 476.

Amine der Fettreihe.

W. Kirchmann (1) empfiehlt zur *Darstellung* und *Auffindung* aller natürlich vorkommender *Amine* die Darstellung ihrer *Alaune* nach der von Ihm (2) beschriebenen Methode. Aus Heracleum asperum und aus Fruct. anethi graveolentis erhielt Er auf diese Weise gute Ausbeuten von Aminalaunen.

Nach J. Donath (3) treten bei Zersetzung von *salzsaurem Hydroxylamin* mit Fehling'scher *Lösung* nur sehr geringe Spuren von Ammoniak auf; 69 Thl. des ersteren geben 0,41 Thl. des letzteren; die Oxydation des Hydroxylamin erfolgt sonst streng nach der Gleichung : $2 NH_3O + O_2 = N_2O + 3 H_2O$.

Doppelsalze von *Hydroxylamin* und Ferrosulfat, Zinksulfat, Magnesiumchlorid und Manganchlorid konnte W. Meyeringh (4) nicht erhalten. Ein *Aluminiumhydroxylammoniumsulfat* $Al(SO_4)_2(NH_3OH) + 12 H_2O$ bildet Octaëder oder Combinationen von Würfel und Octaëder. Eine ganz ähnliche und analog zusammengesetzte Verbindung ist das *Chromhydroxylammoniumsulfat* und *Eisenhydroxylammoniumsulfat*. Letzteres muſs durch Verdunsten der Lösung im Vacuum dargestellt werden. *Magnesiumhydroxylammoniumsulfat* $MgSO_4$, $SO_4(NH_3OH)_2$, $6 H_2O$ krystallisirt in langen Nadeln. Chlorplatinate von constanter Zusammensetzung konnten nicht erhalten werden.

Nach E. Schmidt (5) ist *Mercurialin* (6) identisch mit *Methylamin*.

Dampft man nach C. Vincent (7) eine wässerige Lösung von *Trimethylaminchlorhydrat* ein, so steigt der Siedepunkt bis gegen 260° und nun beginnt, indem ein Theil des Chlorhydrates sublimirt, eine regelmäſsige und reichliche Entwicklung von *Chlormethyl* und von Trimethylamin selbst; zurück bleibt *Monomethylaminchlorhydrat*. Steigt die Temperatur über 305°, so bildet sich, unter fortdauernder Entwicklung von *Chlormethyl* und jetzt auch von Ammoniak, Salmiak (8). Durch Erhitzen

(1) Arch. Pharm. [3] **10**, 43. — (2) JB. f. 1876, 829. — (3) Ber. 1877, 766. — (4) Ber. 1877, 1946. — (5) Ber. 1877, 2226 (Corresp.). — (6) JB. f. 1863, 457; f. 1868, 754. — (7) Compt. rend. **84**, 1139; **85**, 667. — (8) Auf

einer Mischung der Chlorhydrate von *Anilin* und *Trimethylamin* erhält man *Methylanilin*. — *Trimethylaminbromhydrat* zerfällt zwischen 230° und 300° vollständig in *Brommethyl*, *Trimethylamin* und Ammoniak. — *Trimethylaminjodhydrat*, weiſse glänzende Tafeln, die an der Luft sich nach und nach bräunen, beginnt gegen 210° sich unter Ausstoſsung weiſser Dämpfe in Trimethylamin, Ammoniak und Jodmethyl zu zersetzen. Durch secundäre Reaction bildet sich hierbei auch *Tetramethylammoniumjodür*.

P. de Clermont (1) erhielt durch Kochen der wässerigen Lösung sowohl als auch durch Erhitzen derselben im geschlossenem Rohr auf 150° von *Kalium*- resp. *Ammoniumsulfocyanat* mit den Chlorhydraten von *Aethylamin* und *Amylamin* nur die entsprechenden Sulfocyanate. *Sulfocyansaures Aethylamin* bildet sehr zerflieſsliche Krystalle. Eine wässerige Lösung von *Anilinsulfocyanat* wird selbst durch Erhitzen auf 190° nicht verändert.

Eine Notiz von E. Rennard (2) über Darstellung von *Teträthylammoniumhydroxyd* enthält nichts Neues.

W. Knecht (3) kann die Angaben Natanson's (4) bezüglich des *Acetylamins* nicht bestätigen; Er erhielt, nach Natanson's Vorschrift arbeitend, ein Oel, welches nach dem Trocknen und von Ammoniak befreit, keinen constanten Siedepunkt zeigte. Die Substanz Natanson's scheint eine einheitliche nicht gewesen zu sein.

C. Liebermann und A. Goldschmidt (5) bestätigen die Angaben Liebigs (6) über die Zusammensetzung des Niederschlags, der beim Mischen concentrirter Lösungen von *Aldehydammoniak* und *Silbernitrat* entsteht; sie fassen diese Verbindung auf als *Aethylidenimidsilbernitrat* $(C_2H_4 . NH)_2AgNO_3$. Durch Erhitzen mit Kalilauge wird der in der Imidgruppe vor-

diese Weise wird *Chlormethyl* jetzt fabrikmäſsig dargestellt und in flüssiger Form in den Handel gebracht. Beschleunigt man eine Verdunstung durch Einblasen trockner Luft, so erzielt man leicht eine Temperatur von — 55°. — (1) Compt. rend. **84**, 351; Bull. soc. chim. [2] **27**, 198. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **16**, 417. — (3) Ber. 1877, 88 (Corresp.). — (4) JB. f. 1856, 526; f. 1854, 485. — (5) Ber. 1877, 2179. — (6) Ann. Chem. Pharm. **14**, 146.

handene Stickstoff in Form von Ammoniak aus der Verbindung eliminirt. Zur Darstellung des Argentonitrats werden 1 Vol. Aldehyd, 3 Vol. Alkohol und 1 Vol. Ammoniakflüssigkeit unter Abkühlung gemischt und Silbernitrat und dann Alkohol bis zur starken Fällung zugesetzt; der Niederschlag wird mit Alkohol ausgewaschen; trocken ist er lichtbeständig; seine wässerige Lösung giebt beim Kochen einen Silberspiegel. Zu dem nämlichen Resultat gelangte W. G. Mixter (1); diesem gelang es jedoch, noch zwei andere Verbindungen derselben Zusammensetzung zu erhalten durch langsames Verdunstenlassen ammoniakalischer Lösungen von Aldehydammoniak und Silbernitrat bei 20 bis 30°. Hierbei scheiden sich monokline, an trockner Luft rasch verwitternde Krystalle der Formel $8(C_4H_{10}N_3O_3Ag) + 5H_2O$ ab und wasserfreie, schlecht ausgebildete trikline $C_4H_{10}N_3O_3Ag$. Beide Verbindungen sind farblos und durchsichtig, löslich in Wasser und Ammoniak, wenig in ammoniakalischem absolutem, fast gar nicht in reinem Alkohol; ihre wässerigen Lösungen geben beim Kochen Silberspiegel und bei fortgesetztem Erhitzen bleiben nur Spuren von Silber in Lösung. Verdünnte Säuren setzen aus ihnen Aldehyd in Freiheit, concentrirte warme Schwefelsäure bildet Untersalpetersäure. Bei 100° bräunen sich beide Substanzen; die monokline zerbröckelt, die trikline wird gummiartig; letztere zersetzt sich wenige Grade unterhalb der Zersetzungstemperatur der ersteren. Durch Umkrystallisiren gehen beide Verbindungen zum Theil in einander über. Ihre Krystallformen hat E. Dana (2) bestimmt. An dem monoklinen Argentonitrat wurden beobachtet : (001), (111), ($\bar{1}$11), (011) und selten (010). Axenverhältnifs a : b : c = 1 : 1,65788 : 4,32645 . β = 89°43′52″ . (001) : (011) = 69°2′; (001) : (111) = 78°35′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 60°50′. Zwillingsbildungen wurden beobachtet. Spaltbarkeit vollkommen nach (001). Die wasserfreie, trikline Substanz konnte nur unvollständig gemessen werden:

(1) Sill. Am. J. [3] **14**, 195. — (2) Daselbst, 198.

(100) : (1$\bar{1}$1) = 57°20′; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) = 58°2′; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 65°44′; (100) : ($\bar{1}$11) = 65°10′; ($\bar{1}$00) : (1$\bar{1}$1) = 64°4′.

G. Wyſs (1) studirte die Einwirkung von *Chloracetyl, Essigsäureanhydrid* und *Chlorbenzol* auf *Glyoxalin* (2). Zur Darstellung des letzteren versetzt Er die nach Lubawin (3) erhaltene, syrupdicke Lösung unter guter Abkühlung nach und nach mit starker Ammoniakflüssigkeit, bis das Gemisch deutlich nach Ammoniak riecht; die vom *Glycosin,* welches sich als braungelbes Pulver absetzt, abfiltrirte schwarze Lösung wird mit Kalkmilch bis zur Vertreibung des Ammoniaks gekocht, auf dem Wasserbad zur Syrupconsistenz eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und diese alkoholische Lösung wird zur Gewinnung des Glyoxalins destillirt. Aus Aldehyd wurden so 2,75 Proc. Glyoxalin und 1,5 Proc. Glycosin gewonnen; bei Anwendung von Alkohol betrug die Ausbeute 1,11 resp. 0,28 Proc. Wyſs konnte weder ein Acetyl- noch ein Benzoylderivat des Glyoxalins darstellen; durch mehrstündiges Erhitzen desselben mit *Bromäthyl* und Behandeln des Productes in der üblichen Weise erhielt Er ein in perlmutterglänzenden gelblichen Blättchen krystallisirendes *Platinsalz* vom *Aethylglyoxalinchloräthylat* $[C_3N_3N_2C_2H_5, C_2H_5Cl]_2PtCl_4$, $^1/_2$ H_2O; mit *Chlorbenzyl* wurde auf ähnliche Weise unter Austritt von Salzsäure das *Chloroplatinat* des *Benzylglyoxalinbenzylchlorids* $[C_3H_3N_2C_7H_7, C_7H_7Cl]_2PtCl_4$ dargestellt. Dasselbe krystallisirt aus heiſsem Wasser in perlmutterglänzenden gelben Blättchen. *Brom* wirkt auf Glyoxalin in wässeriger oder ätherischer Lösung unter Bildung von *Tribromglyoxalin* $C_3HBr_3N_2$ ein : $4\,C_3H_4N_2 + 6\,Br = 2\,C_3HBr_3N_2 + 3\,C_3H_4N_2, HBr$. Es bildet seidenglänzende Nadeln, die bei 214° unter Bräunung schmelzen und sich in Alkohol leicht, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer, in kaltem Wasser fast nicht lösen. Es löst sich in Alkalien und in verdünnter Sodalösung und wird auf Zusatz von Mineralsäuren in

(1) Ber. 1877, 1365. — (2) JB. f. 1876, 683. — (3) JB. f. 1875, 477.

Gestalt weifser, amorpher Flocken wieder abgeschieden. Die *Salze* der Schwermetalle des Tribromglyoxalin sind weifs und in Wasser schwer oder nicht löslich; die der Erdmetalle werden beim Kochen ihrer Lösungen zersetzt. Das *Silbersalz* $C_3AgBr_3N_2$ ist sehr beständig. Durch Kochen mit ätherischem Jodmethyl oder Jodäthyl werden aus ihm die entsprechenden Aether dargestellt. *Methyltribromglyoxalin* $C_3Br_3N_2CH_3$ krystallisirt in perlmutterglänzenden, gut ausgebildeten prismatischen Krystallen, die in Wasser und Alkalien nicht, in Aether und Alkohol leicht löslich sind und welche bei 88 bis 89° schmelzen. *Aethyltribromglyoxalin* bildet rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 61°. Durch mehrstündiges Behandeln der warmen alkoholischen Lösungen dieser Körper mit Natriumamalgam erhält man *Methyl-* resp. *Aethylglyoxalin* als farblose Syrupe, deren *Chlorhydrate* zerfliefslich sind und deren *Chloroplatinate* $[C_3H_3(CH_3)N_2HCl]_2PtCl_4$ resp. $[C_3H_3(C_2H_5)N_2HCl]_2PtCl_4$ in gelben Nadeln resp. gelblichen Prismen krystallisiren. — Gegen *Chromsäure* ist Glyoxalin indifferent; durch *Kaliumpermanganat* wird es zu Kohlensäure und Ameisensäure oxydirt. Reducirende Agentien (Natriumamalgam, Zinn und Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und Phosphor) bleiben ohne Wirkung auf das Glyoxalin; durch *salpetrige Säure* wird es in ätherischer Lösung in das *Nitrat* verwandelt; behandelt man das *Sulfat* mit Kaliumnitrit, oder das *Chlorhydrat* mit Silbernitrit, so erhält man eine tief rothe bis braune Lösung einer *Nitrosoverbindung*, welche saure Eigenschaften besitzt. Mit *Quecksilberchlorid* giebt sie, durch Abdampfen ihrer Lösung und Aufnehmen des Rückstandes in absoluten Alkohol gereinigt, einen fleischfarbigen, mit *Silbernitrat* einen kirschrothen Niederschlag, mit *Kupfervitriol*, *Bleiacetat*, *Zinkchlorid* rothe Niederschläge. Das Silbersalz ist in Wasser unlöslich; aus seiner Lösung in concentrirter Salpetersäure wird es zum Theil durch Wasser abgeschieden. — Mit salpetersaurem Silber giebt Glyoxalin in wässeriger Lösung einen bald körnig werdenden Niederschlag von *Glyoxalinsilber* $C_3H_3AgN_2$. Zu seiner Darstellung versetzt man am besten Lösungen gleicher Moleküle von Silbernitrat und Glyoxalin mit Natronlauge. *Methyl-* und *Aethyljodür* wirken

auf dasselbe schon in der Kälte unter Bildung der oben besprochenen Verbindungen ein; daneben entstehen unlösliche, amorphe, knetbare Massen. Aus dem Silbersalz und Chloracetyl konnte ein *Acetylderivat* nicht erhalten werden. — Wyſs giebt dem Glyoxalin die Formel :

$$N\left\langle\begin{array}{l}CH\\ |\\ CH\text{-}CHNH.\end{array}\right.$$

Glycosin liefert ein *Argentonitrat* $C_6H_6N_4 + AgNO_3$; letzteres ist sowohl in Säuren als auch in heiſser Natronlauge löslich.

V. Meyer, J. Barbieri und Fr. Forster (1) fanden, daſs bei Einwirkung von *salpetriger Säure* auf *normales Butylamin*, entgegen den Angaben von Linnemann und v. Zotta(2) sich nicht *primärer Isobutylalkohol* bildet, sondern daſs *primärer* und *secundärer normaler Butylalkohol* und *normales Butylen* entstehen, welches letztere, indem es sich mit Wasser verbindet, wohl das Auftreten des secundären Alkohols bedingt. — Zur Darstellung des *normalen Butylaldehyds* erhitzten Sie, ohne Nachtheil für die Ausbeute, 50 bis 70 g der Mischung von buttersaurem und ameisensaurem Kalk (3) in einer Retorte von ter Meer(4). Das *Amin* wurde nach dem Linnemann'schen, von Meyer und Forster modificirten Verfahren bereitet (5). Bezüglich der zahlreichen Details über Verarbeitung des Reactionsproductes von *Silbernitrit* auf *salzsaures Butylamin* muſs auf die Abhandlung verwiesen werden; hier sei nur erwähnt, daſs bei dieser Umsetzung sich auch ein bei 234 bis 237° (corr.) siedendes *Butylnitrosoamin* [$N(C_4H_9)_2NO$] bildet, daſs der primäre und secundäre Alkohol sowohl durch die Nitrol- resp. Pseudonitrolsäurereaction (6), als auch durch Ueberführung in Normalbuttersäure resp. in Methyläthylketon nachgewiesen wurden und

(1) Ber. 1877, 130. — (2) JB. f. 1872, 342. — (3) Lieben und Rossi, JB. f. 1871, 411. — (4) JB. f. 1876, 1046. — (5) JB. f. 1876, 320; f. 1872, 309, 621. Meyer und Forster arbeiten mit viel gröſseren Quantitäten wie Linnemann und destilliren das Reactionsproduct von Jodalkyl und Silbercyanat direct mit Natron aus geräumigen Glaskolben im Oel- oder Sandbad. — (6) JB. f. 1874, 311.

dafs das erhaltene Alkoholgemisch aus ungefähr 71 Proc. primärem und 29 Proc. secundärem Butylalkohol besteht.

W. Ramsay (1) erhielt *Picolin* (2), aber in nur sehr geringer Menge und wahrscheinlich neben Basen derselben Reihe, beim Durchleiten von *Acetylen* und *Cyanwasserstoff* durch ein rothglühendes Rohr. — *Picolinchlorhydrat* und *Silbercyanat* reagiren schon in der Kälte auf einander unter Bildung von Chlorsilber; aus der Flüssigkeit setzen sich beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystalle ab, die mit Wasser in Picolin und ein Gas, beim Erwärmen für sich in Picolin, Ammoniak und *Cyamelid* zerfallen. — Beim Erwärmen von *Picolinchloroplatinat* mit *Wasser* auf 170° während einiger Tage setzen sich gelbe Flocken der Zusammensetzung $(C_6H_7N)_2PtCl_4$ und ein Oel ab, welches aus Picolinchloroplatinat und einer anderen *Picolinplatinverbindung* $C_6H_7NPtCl_4$ besteht, einem gelbgrünen, in Wasser unlöslichen Pulver. Gegen Alkalien, conc. Salz- oder Salpetersäure, gegen Picolin selbst sind diese beiden Substanzen ungemein beständig. — Bei der Oxydation von Picolin nach Dewar's Methode (3) entstehen nach Ramsay *Dicarbopyridensäure, Oxalsäure* und eine Säure, die aus den Mutterlaugen der Dicarbopyridensäure in gut ausgebildeten rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 216,5° bis 217° sich absetzt. Sie löst sich leicht in kaltem Wasser und in Alkohol und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen anscheinend unzersetzt, giebt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung nach Pyridin riechende Dämpfe, mit Eisenoxydulsalzen eine gelbe Färbung. Das *Bleisalz* ist in Wasser wenig löslich, ebenso das *Silbersalz*, eine am Licht sich purpurn färbende Gallerte. Die Formel der Säure ist wohl annähernd $C_6H_7NO_6$. — Um die *Dicarbopyridensäure* (3) darzustellen, wurden die Oxydationsflüssigkeiten mit Silbernitrat versetzt und der dicke, käsige Niederschlag von dicarbopyridensaurem Silber wurde nun mit Salzsäure oder Schwefelwasserstoff behandelt. Die Säure krystallisirt in verschiedenen Formen. Aus unreinen Lösungen

(1) Phil. Mag. [5] 4, 241. — (2) JB. f. 1871, 701. — (3) JB. f. 1871, 754.

setzt sie sich in langen Nadeln ab, die beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser die schon von Dewar beschriebenen Blättchen liefern; liegen dieselben einige Wochen unter Wasser, so verwandeln sie sich in stumpfe Prismen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Aus Aether krystallisirt die Säure in Nadeln, aus Alkohol in Prismen; sie ist geruchlos, schmeckt süfs, besitzt keine basischen Eigenschaften, schmilzt bei 237,5° und zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Pyridin. — Das *neutrale Kaliumsalz* $C_5H_3N(CO_2K)_2$ ist sehr leicht löslich und krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in Nadeln mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser; das *saure* Salz, aus dem neutralen erhalten, bildet weniger lösliche, concentrisch gruppirte und zu rundlichen Massen vereinigte Nadeln. Die *Natron*salze bestehen aus weifsen, sehr leicht löslichen Krystallen. Das neutrale *Baryumsalz* hat die Zusammensetzung $C_5H_3N(CO_2)_2Ba + H_2O$; das saure Salz ist ein sehr wenig lösliches weifses Pulver. Das *Zinksalz* bildet Octaëder, das *Blei*salz wenig lösliche schmale Prismen, ein *Kupfer*salz hellblaue seidenglänzende, wenig lösliche Nadeln, ein anderes löslichere, dunkelblaue Prismen. Das *Mangan*salz $C_5H_3(CO_2)_2$ Mn + H_2O ist in Wasser wenig löslich. Mit *Eisenoxydul*salzen geben die Säure und ihre Salze eine rothe Färbung; Eisenoxydsalze rufen keine Veränderung hervor. Das neutrale und saure *Silber*salz sind gelatinöse, beim Erwärmen dichter werdende Niederschläge, die sich beim Erhitzen ähnlich wie Sulfocyanquecksilber verhalten. — *Dicarbopyridensäurechlorid*, aus der Säure und Phosphorchlorid dargestellt, schmilzt bei 60,5° bis 61°, siedet gegen 284° und ist unlöslich in Wasser, von dem es nur langsam angegriffen wird, wenig löslich in Aether und unter Zersetzung löslich in Alkohol. — *Dicarbopyridensäureamid* entsteht, wenn Ammoniak über das erwärmte Chlorid geleitet wird; es besteht aus einem in Wasser und Aether unlöslichen, in Alkohol schwer löslichem Pulver, welches bei 295,5° bis 297° schmilzt. Beim Erhitzen liefert es ein Sublimat langer Nadeln, deren Schmelzpunkt über 360° liegt. — *Dicarbopyridensäuremethyläther*, aus dem Chlorid oder dem Silbersalz dargestellt, bildet (wohl rhomboëdrische) Krystalle, die bei 117,5° schmelzen,

mäuseartig riechen und in Wasser, Alkohol und Aether sich lösen. — Bei der Destillation eines Gemenges von dicarbopyridensaurem Kalk und ameisensaurem Kalk erhält man neben Ammoniak und Pyridin weifse, mit Wasserdämpfen und auch für sich flüchtige Nadeln, die bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Dicarbopyridensäure geben und wahrscheinlich aus dem *Aldehyd* derselben bestehen. Der *Dicarbopyridensäuremethyläther* zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in Ammoniak, Pyridin und Wasserstoff. — Hiernach ist wahrscheinlicher Weise *Lutidin* (1) nicht *Dimethylpyridin*. — *Lutidin* wird durch Kaliumpermanganat nicht zu Dicarbopyridensäure, sondern zu einer anderen aus heifsem Wasser in Krusten, aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln krystallisirenden Säure oxydirt. — Picolin, welches fünf Jahre hindurch über Natrium gestanden hatte, schien zum Theil in *Dipicolin* verwandelt zu sein. — *Pyridin, Picolin, Lutidin* und deren Salze wirken schlaferregend auf den Organismus, die Jodmethylverbindungen dieser Basen kräftig reizend auf das Gehirn und lähmend auf die Extremitäten. Aehnlich, aber energischer verhalten sich die Aethyl- und Allylderivate und Dipyridin und Dipicolin. Die Jodalkylverbindungen der beiden letzten sind starke Gifte. Dicarbopyridensäuremethyläther reagirt kaum auf den Körper; das Ammoniumsalz der Säure verursacht den epileptischen ähnliche Anfälle.

Nach H. Bücking (2) krystallisirt *Glycosaminchlorhydrat* (3) monosymmetrisch. a : b : c = 0,8708 : 1 : 0,9243. $\beta = 50^{0}35,5'$. Beobachtete Formen : (110) ∞P, (001) 0P, ($\bar{1}$01) + P∞, (011) P∞. Die Krystalle sind deutlich hemimorph. ($\bar{1}$01) : (001) 68°19,5', (10$\bar{1}$) : (110) 66°22', (10$\bar{1}$) : (011) 107°31', (011) : (1$\bar{1}$0) 84°56' berechnet. Spaltbarkeit nach ($\bar{1}$01) vollkommen. Optische Axenebene parallel der Symmetrieebene.

Nach Ch. Bell (4) krystallisirt *schleimsaures Aethylamin* (5) mit 8 Mol. Krystallwasser; aus heifsen Lösungen erhält man es

(1) JB. f. 1870, 808. — (2) Zeitschr. Kryst. 1, 304. — (3) JB. f. 1876, 684. — (4) Ber. 1877, 1861. — (5) JB. f. 1876, 684.

wasserfrei. — *Aethylpyrrol* (1) besitzt bei 10° das spec. Gewicht 0,9042; mit *Quecksilberchlorid* giebt es einen weifsen Niederschlag, mit *Platinchlorid* in alkoholischer Lösung eine dunkle Färbung, aber selbst nach längerer Zeit keinen Niederschlag. Gegen siedende conc. Salzsäure ist es sehr beständig; conc. Salpetersäure wirkt ungemein heftig darauf ein; durch kalte Salpetersäure scheint ein öliges Nitroproduct zu entstehen. Die Dämpfe von Aethylpyrrol färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth. Kalium greift Aethylpyrrol kaum an; mit Benzoylchlorid erhitzt liefert letzteres harzige Producte, mit Bromwasser ein *Aethylpyrroltetrabromid* $C_4H_4Br_4NC_2H_5$, welches bei 90° schmilzt, in Wasser sich nicht löst und aus Spiritus in Nadeln krystallisirt. — Neben Aethylpyrrol entsteht beim Erhitzen von schleims. Aethylamin das bei 269 bis 270° siedende, gut krystallisirende *Diäthylcarbopyrrolamid* $C_5H_4(C_2H_5)_2N_2O$. Es schmilzt bei 43 bis 44°, ist luftbeständig und wird durch Erhitzen mit Barytwasser oder mit Kalilauge nur wenig angegriffen. Aus seinen Lösungen in starken Säuren wird der Körper durch Wasser wieder abgeschieden. Mit Bromwasser entstehen aus ihm zwei Körper, ein in Wasser unlöslicher vom Schmelzpunkt 101 bis 102° und ein in Wasser wenig löslicher mit schwach sauren Eigenschaften. Mit alkoholischem Kali auf 120 bis 130° erhitzt giebt Aethylcarbopyrrolamid *Aethylamin* und *Aethylcarbopyrrolsäure* $C_4H_3N(C_2H_5)CO_2H$. Letztere krystallisirt aus heifsem (nicht aus kochendem) Wasser in feinen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 78°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und zersetzt sich über 100°. In Gefäfsen mit rauher Oberfläche zerfallen ihre Lösungen in Kohlensäure und *Aethylpyrrol*, ähnliche Zersetzung bewirken verdünnte Säuren. Die *Salze* der Alkalien und Erden sind leicht löslich, das *Silbersalz* $C_4H_3N(C_2H_5)CO_2Ag$ krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden Nadeln. Die Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. — Aufser den erwähnten Producten bildet sich bei der Destilla-

(1) JB. f. 1876, 684.

tion von schleimsaurem Aethylamin wohl nach folgender Gleichung $C_4H_8O_4$, $2\,CO_2NH_3(C_2H_5) + NH_2(C_2H_5) = C_{12}H_{19}N_3O_2 + 6\,H_2O$ *Triäthyldicarbopyrrolamid*, eine bei 229 bis 230° schmelzende, in Wasser nicht lösliche Verbindung. Sie löst sich in concentrirten Säuren, wird durch Kalilauge nicht angegriffen und beim Erhitzen mit Natronkalk unter Bildung von Aethylamin und Aethylpyrrol zersetzt. Mit alkoholischem Kali auf 130° erwärmt, geht sie unter Abspaltung von Aethylamin in *Aethyldicarbopyrrolsäure* $C_4H_2N(C_2H_5)(CO_2H)_2$ über, welche aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirt, in Wasser unlöslich ist und bei 250° ohne zu schmelzen in Aethylpyrrol und Kohlensäure zerfällt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren und durch concentrirte schon in der Kälte wird sie zersetzt. Das *Kalisalz* bildet lange Nadeln. — Die Bildung des Triäthylcarbopyrrolamid wird begünstigt durch Anwendung sehr reinen und trocknen schleimsauren Salzes; die Anwesenheit von Di- oder Triäthylamin hindert sie vollständig, erhöht dagegen die Ausbeute an Aethylpyrrol. — Bell hat noch folgende Pyrrolderivate dargestellt: *Methylpyrrol* Siedepunkt 112 bis 113°, spec. Gew. bei 10° 0,9203; *Amylpyrrol* Siedepunkt 180 bis 184°, spec. Gew. bei 10° 0,8786; *Dimethylcarbopyrrolamid* Schmelzpunkt 89 bis 90°; *Diamylcarbopyrrolamid* Schmelzpunkt 77°; *Triäthyldicarbopyrrolamid* Schmelzpunkt 229 bis 230°; *Methylcarbopyrrolsäure* Schmelzpunkt 135°. — Die *schleimsauren Salze* von *Diäthyl-*, *Diamyl-* und *Triäthylamin*, lösliche, gut krystallisirende Verbindung, zerfallen bei 180° in Kohlensäure, Wasser, Amin und theerartige Massen. Hieraus zieht Bell den Schlufs, Pyrrol besitze die Constitution $(C_4H_4)NH$. — *Pyrrol* bildet sich übrigens in reichlicher Menge, wenn *Diäthylamin* durch eine zur beginnenden Rothgluth erhitzte Röhre geleitet wird.

R. Schiff (1) fand, dafs auf *Pyrrol Chloroform*, *alkoholisches Kali*, *Senföle* und *Schwefelkohlenstoff* ohne Einwirkung sind. — *Acetylpyrrol* entsteht bei mehrstündigem Kochen von

(1) Ber. 1877, 1500.

Pyrrol mit Essigsäureanhydrid. Das Reactionsproduct liefert beim Eingiefsen in Wasser und bei Neutralisation mit Natriumcarbonat ein schwarzes Harz, welches in Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben mit Wasser destillirt wird. Den Destillaten läfst sich durch Aether die Acetylverbindung entziehen, welche ein grofses Krystallisationsvermögen besitzt, in Wasser, Alkohol und Aether sich leicht löst, bei 90° schmilzt und von Kalilauge in ihre Componenten gespalten wird. Ihre ätherische Lösung wird weder von Kalium oder Natrium, noch von Jodäthyl angegriffen. Mit Brom liefert die in Eisessig gelöste Acetylverbindung, deren Zusammensetzung $C_4H_4N(C_2H_3O)$ ist, ein in Alkohol leicht lösliches *Acetylpyrroldibromid*. Durch Wasser wird dasselbe aus der alkoholischen Lösung in weifsen Flocken abgeschieden.

Zur *Darstellung* von *saurem oxalsaurem Diacetonamin* empfiehlt W. Heintz (1) die Acetonflüssigkeit (2) in dünnem Strahl zu so viel Alkohol, als Aceton angewandt wurde, fliefsen zu lassen, in welchem fein gepulverte Oxalsäure suspendirt ist, deren Menge durch Titration eines Theils der Acetonflüssigkeit mit Oxalsäure bestimmt wurde; bei Eintreten von Erwärmung unterbricht man das Zufliefsen eine Zeit lang. Nach Beendigung der Reaction wird destillirt, bis die Dämpfe 77° zeigen; aus der jetzt filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das saure Oxalat aus, während Triacetonamin und *Isotriacetonamin* resp. *Vinyldiacetonamin* in Lösung bleiben. Das neutrale *Oxalat* des letzteren $C_{18}H_{32}N_2O_6$ scheidet sich aus, wenn 1 Thl. saures oxalsaures Diacetonamin, 12 Thl. Alkohol und 4 Thl. Aceton längere Zeit (30 bis 60 Stunden) gekocht werden. In Lösung bleibt wohl das ätheroxalsaure Salz derselben Base. Löst man gleiche Moleküle des Oxalats und von Oxalsäure in möglichst wenig heifsem Wasser, so scheiden beim Erkalten sich kurze, mikroskopische Prismen der Formel $C_{38}H_{68}N_4O_{16}$ aus; sie gehörem einem *sauren Oxalate* an, welches auf 4 Mol. Basis 3 Mol. Oxalsäure enthält. 3 Thl. dieses Salzes

(1) Ann. Chem. 189, 214. — (2) JB. f. 1874, 523.

und 1 Thl. Oxalsäure vereinigen sich beim Auflösen in Wasser zu einem neuen Salze, welches bei 100° an Gewicht verliert, indem es sich bräunlich färbt und welches durch Kochen mit Alkohol unter Verlust von Oxalsäure in das vorige Salz sich verwandelt. — Verdunstet man eine wässerige Lösung von 1 Thl. Oxalat und 2 Thl. Platinchlorid im Vacuum und krystallisirt man den mit Alkohol und Aether ausgezogenen Rückstand aus Wasser um, so erhält man flache kurze, oft zu sechsseitigen Tafeln zusammengesetzte Prismen, welche wohl rhombisch sind und die Zusammensetzung $2(C_8H_{15}NO) + PtCl_6H_2 + 3H_2O$ besitzen. — *Vinyldiacetonamin*, aus dem reinen Oxalat durch Kali abgeschieden, ist eine farblose, schwerbewegliche Flüssigkeit, welche brennend schmeckt, in der Kälte nach Trimethylamin, in der Wärme nach Campher riecht, mit Salzsäure Nebel bildet und bei 199 bis 200° fast unzersetzt siedet. Die destillirte Base färbt sich nach einiger Zeit gelblich. Vinyldiacetonamin erstarrt bei — 15°, rechtwinklige oder sechsseitige Tafeln oder lange Prismen bildend, und schmilzt dann bei 27°. Es ist ungemein hygroskopisch. Das neutrale *Sulfat*, mikroskopische Nadeln, löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether. Bei 105° verliert es nicht an Gewicht. — Das früher beschriebene Platinsalz des *Isotriacetonamins* (1) ist keine einheitliche Substanz, sondern eine Verbindung von Vinyldiacetonaminchloroplatinat und Triacetonaminchloroplatinat, die auch aus ihren Componenten dargestellt werden kann; das Isotriacetonamin selbst war ein Gemenge der erwähnten Basen, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer sauren Oxalate in kaltem, wenig verdünnten Alkohol von einander trennen lassen; das des Triacetonamins löst sich leicht, das Salz des Vinyldiacetonamins, indem es sich in ein an Oxalsäure ärmeres Salz verwandelt, viel schwieriger. — Durch 60stündiges Erhitzen mit absolutem *Alkohol* wird *saures oxalsaures Diacetonamin* in *ätheroxalsaures* Salz verwandelt; wird das neutrale Salz ebenso mit reinem *Aceton* behandelt, so

(1) JB. f. 1875, 660.

bilden sich nur geringe Quantitäten von *Dehydrotriacetonamin* und *Dehydropentacetonamin*. Wird 1 Thl. saures oxalsaures Diacetonamin mit 4 Thl. reinen *Acetons* und 120 Thl. Alkohols 60 Stunden gekocht, so bleibt es fast unverändert, bei Anwendung von käuflichem Aceton verwandelt sich das saure Oxalat fast vollständig in *Vinyldiacetonaminoxalat*.

Erhitzt man nach Demselben (1) *Diacetonaminchlorhydrat* (2) mit wässeriger *Blausäure* 10 Stunden auf 120°, so erhält man beim Verdunsten der Lösung im Vacuum tafelförmige Krystalle der Formel $C_7H_{15}N_2OCl$, die sich in Wasser schwerer als Diacetonamin, in Alkohol wenig, in Aether nicht lösen. Diese Lösungen geben sehr leicht Blausäure ab und es hinterbleibt Diacetonaminchlorhydrat; diese Spaltung tritt auch ein auf Zusatz von Platinchlorid. Durch Verdunsten ihrer Lösung im Vacuum läfst sich die Verbindung, allerdings unter theilweiser Zersetzung, umkrystallisiren; so werden rhombische Prismen mit abgestumpften Kanten erhalten. Die trockne Substanz läfst sich, ohne sich zu zersetzen, bis über 100° erwärmen. — Setzt man zu dem ursprünglichen, braungefärbten Reactionsproduct rauchende Salzsäure, so scheidet sich unter Wärmeentwicklung Salmiak ab. Nach sechsstündigem Kochen am Rückflufskühler verdunstet man die Lösung, zieht mit Alkohol aus und verfährt zweckmäfsig noch mehrmals in gleicher Weise mit dem Auszug; die alkoholische Lösung wird schliefslich mit Silbersulfat entchlort, durch Schwefelwasserstoff und Barytwasser von Silber und Schwefelsäure befreit und eingedampft. Das so erhaltene *Amidotrimethylbutyllactid*

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}C\text{-}CH_2\text{-}C(CH_3)_2NH_2 \\ \quad\; | \!\!>\! O \\ O{=}C \end{array}$$

bildet gegen Lackmus indifferente, farblose glänzende prismatische Krystalle, die über 180° schmelzen, sich in Wasser und in heifsem Alkohol leicht, in Aether fast nicht lösen und die auch gegen Kupferoxydhydrat und Platinchlorid sich indifferent zeigen. Durch

(1) Ann. Chem. 189, 231. — (2) JB. f. 1874, 527.

Erhitzen mit Salzsäure wird dieses Lactid unter Bildung basischer Körper zersetzt.

Nach Demselben (1) scheidet sich *Nitrosotriacetonamin* $C_9H_{16}N_2O_2$ in langen, kaum gelblichen Krystallen ab, wenn eine Mischung der neutralen Lösungen von salzsaurem Triacetonamin und salpetrigsaurem Kali einige Zeit sich selbst überlassen bleibt. Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit wird zur Beendigung der Reaction gelinde erwärmt. Das Nitrosotriacetonamin kann aus heifsem Wasser nur mit Verlust an Substanz umkrystallisirt werden, da es sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt; zur Reinigung löst man es mehrmals in möglichst wenig warmem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle und fällt es aus der Lösung bei 50° durch allmählichen Wasserzusatz (2). Das Gewicht des erhaltenen Nitrosokörpers ist dem des angewandten Triacetonamins fast gleich. Nitrosoacetonamin schmilzt bei 72 bis 73°; es besitzt das specifische Gewicht 1,14, ist in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt daraus in langen Nadeln; es sublimirt, allerdings sehr langsam, schon unter seinem Schmelzpunkt; gegen Lackmuspapier verhält es sich indifferent. Durch Kalihydrat wird es in Stickstoff, Wasser und *Phoron* (vergl. dieses) gespalten. Eine ähnliche Zersetzung findet beim Erhitzen von Triacetonamin, salpetrigsaurem Kali und Kalihydrat nicht statt; das Acetonamin bleibt hierbei ganz unverändert. Auch bei längerem Kochen in wässeriger Lösung zerfällt Nitrosotriacetonamin in Phoron, Stickstoff und Wasser. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird Nitrosotriacetonamin in *Triacetonamin* übergeführt und zwar der Hauptmenge nach; aufserdem entstehen vier Verbindungen : zwei *Basen*, deren salzsaure Salze in Wasser schwer löslich sind und deren eine die Zusammensetzung $C_9H_{18}N_2O$ besitzt und zwei Substanzen, die sich wie Amidosäuren verhalten. Durch salpetrige Säure wird Nitrosotriacetonamin nicht in Amido-

(1) Ann. Chem. **185**, 1; **187**, 233. — (2) Die letzten Mutterlaugen enthalten eine ölige Substanz, welche sich nur theilweise in concentrirter Salzsäure löst.

triacetonamin übergeführt. Aehnlich wie Salzsäure wirkt auch concentrirte Schwefelsäure.

J. Dewar (1) hat *Leukolinsulfat* (2) (43 Thl. in 200 Thl. Wasser) mit Kaliumpermanganat (100 Thl. in 1000 Thl. Wasser) oxydirt und so *Leukolinsäure* $C_9H_9NO_3$ erhalten, welche in farblosen Tafeln oder Nadeln vom Schmelzpunkt 162° krystallisirt. Die Säure ist bei 110° im Wasserstoffstrom etwas flüchtig, ebenso mit Wasserdämpfen, denen sie einen charakteristischen aromatischen Geruch mittheilt. In kaltem Wasser ist die Säure wenig, in heifsem Wasser mehr löslich; aus Alkohol und Aether krystallisirt sie leicht gefärbt, was durch eine geringe Oxydation verursacht wird. Ihre *Salze* sind, mit Ausnahme des *Blei-*, *Eisenoxyd-* und *Quecksilberoxydulsalzes*, leicht löslich; das *Silbersalz* bildet feine nadelförmige Krystalle. Die Ausbeute an Säure betrug 3 Proc. der angewandten Basis, welch letztere noch Spuren von *Iridolin* enthielt. Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt giebt die Säure unter partieller Zersetzung ein wahrscheinlich aus ihrem Anhydrid bestehendes Sublimat. Mit Natronkalk zu gelinder Rothgluth erhitzt, liefert Leukolinsäure neben wenig *Picolin* und neben Ammoniak *Anilin*, das letztere ist bei Anwendung von Kalikalk fast frei von Picolin. *Leukolinsaures Kalium*, für sich erhitzt, zerfällt in Anilin, Wasser, Kohle und Kohlensäure : $2 C_9H_8KNO_3 = 2 C_6H_7N + H_2O + K_2CO_3 + CO_2 + C_4$, mit einem Ueberschufs von Kali geschmolzen, zerfällt es in Kohlensäure, Ammoniak, Wasserstoff und *Salicylsäure*, die wohl aus vorher entstandener *Anthranilsäure* sich gebildet hat : $C_9H_9NO_3 + 3 H_2O = C_7H_7NO_2 + 2 CO_2 + H_8$. Mit Glycerin bis zum Siedepunkt des letzteren erwärmt giebt Leukolinsäure gleichfalls Anilin neben geringen Mengen einer die Eigenschaften des *Indols* besitzenden Substanz. — *Acetylen*, welches Spuren von Aethylen enthielt, und *Ammoniak* lieferten

(1) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 65; Compt. rend. **84**, 611. — (2) JB. f. 1871, 756.

beim Durchleiten durch eine glühende Röhre geringe Mengen von *Pyrrol*; das Hauptproduct bestand aus Cyanammonium.

Nach O. Wallach und F. Oppenheim (1) entsteht *Dioxaläthylin* $C_{12}H_{18}N_4$ bei Einwirkung von *Natrium* auf in Petroleumäther gelöstes *Chloroxaläthylin* (2). Die neue Base siedet über 300° und giebt ein amorphes, sehr schwer lösliches *Chloroplatinat* $(C_{12}H_{18}N_4)2HCl, PtCl_4$. Durch Behandeln von *Chloroxaläthylin*, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Brom erhält man ein in rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 112,5 bis 113,5° krystallisirendes, in Chloroform relativ schwer lösliches *Chlorbromoxaläthylindibromidbromhydrat* $C_6H_8ClBrN_2 . Br_2 . BrH$ und *Chlorbromoxaläthylindibromid* selbst, welches grofse rothe, bei 132 bis 133° schmelzende Krystalle bildet, die sich in Chloroform leicht lösen und welche Bodewig gemessen hat. [Krystallsystem monosymmetrisch; a : b : c = 2,0645 : 1 : 1,796. β = 74°27'. Beobachtete Formen : (110) ∞P, (001) 0P, (101) —P∞, und auch ∞P∞, $\pm$P. (110) : (110) = 126°,37'; (110) : (001) = 96°55'; (101) : (110) = 110°3']. Die beiden Bromide sind in Schwefelkohlenstoff und Alkohol löslich, in letzterem und in heifsem Wasser unter Abspaltung von Brom. Von alkalischen Lösungen werden sie langsam aufgenommen. Das addirte Brom wurde nach Huber (3) bestimmt; das addirte und das als Bromwasserstoff vorhandene durch Zersetzung der Verbindungen mit Natronlauge. — Behandelt man in Chloroform gelöstes Tribromid mit Bromwasserstoffsäure, so bildet sich das Tetrabromid; beide Bromide werden durch Kochen mit Wasser in *Bromchloroxaläthylinbromhydrat* $C_6H_8ClBrN_2$, HBr übergeführt. Die entsprechende Base ist ein dickes, allmählich erstarrendes Oel, dessen *Chlorhydrat* wasserhaltige Prismen, dessen *Nitrat* krummflächige Nadeln bildet und welches ein in Blättern krystallisirendes *Chloroplatinat* $[C_6H_8ClBrN_2 . HCl]_2PtCl_4$ liefert. Ein in Alkohol leicht, in Wasser schwer lösliches *Argentonitrat*

(1) Ber. 1877, 1193. — (2) JB. f. 1874, 849. — (3) JB. f. 1864, 439.

$[C_6H_8ClBrN_2]_2NO_3Ag$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gut ausgebildeten, wasserhellen, glasglänzenden Prismen. Mit anderen Metallsalzen giebt die Basis ähnliche Fällungen wie Chloroxaläthylin. Von wässerigem und alkoholischem Kali wird Bromchloroxaläthylin, welches beim Destilliren sich vollständig zersetzt, nur schwer angegriffen; durch Bromwasserstoffsäure wird sein Bromhydrat in das oben beschriebene Tetrabromid übergeführt. — Neben den beiden besprochenen Bromiden bildet sich manchmal ein Bromid von wahrscheinlich der Formel $C_6H_9ClN_2 . Br_2$. — Aehnlich wie Brom wirkt *Jod* auf *Chloroxaläthylin* ein. — *Chloroxaläthylin*, dessen Ausbeute gewöhnlich 75 Proc. der theoretischen beträgt, läfst sich nur schwer von Diäthyloxamid trennen und erstarrt, so verunreinigt, relativ leicht und vollständig; die ganz reine Base erstarrt nur sehr langsam und erst bei sehr niederer Temperatur.

Aromatische Amine.

L. Wenghöffer (1) liefs unter Abkühlung *Sulfurylchlorid* (1 Mol) tropfenweise zu *Anilin* (1 Mol) fliefsen, welches in der 6- bis 8fachen Menge Aether's gelöst war; unter lebhafter Reaction und Entwicklung von schwefliger Säure und Chlorwasserstoff bildet sich eine fast feste gelbgrüne Krystallmasse, die nach dem Auswaschen mit Wasser eine beinahe schwarze Farbe annahm und welche dann wesentlich aus dem *Trichloranilin* bestand, das Beilstein und Kurbatow (2) und auch Mills (3) aus Acetanilid erhalten haben. Durch 3- bis 4malige Sublimation bei möglichst niederer Temperatur läfst es sich rein erhalten; sein Schmelzpunkt liegt nach Wenghöffer bei 70°.

(1) J. pr. Chem. [2] 16, 448; Ber. 1877, 441. — (2) JB. f. 1875, 664. — (3) JB. f. 1875, 662.

Es löst sich in conc. Schwefelsäure ohne Farbenänderung; Zusatz von Salpetersäure zu dieser Lösung bewirkt eine violette bis braunrothe Färbung, die beim Zufügen von Wasser in eine gelbrothe übergeht. Gegen Chromsäure und gegen Chlorkalk verhält es sich wie das von Lesimple (1) aus Trichlornitrobenzol dargestellte bei 96,5° schmelzende Trichloranilin, und merkwürdiger Weise liefert es auch mit salpetriger Säure, gerade wie dieses, das bei 63 bis 64° schmelzende symmetrische *Trichlorbenzol* (2). — *Aethylschwefelsäurechlorid* (vgl. diesen Bericht, Behrend) und *Anilin* reagiren unter Bildung von *Sulfanilsäure* und Chloräthyl auf einander. — *Acetanilid* und *Sulfurylchlorid*, zweckmäfsig in einer Schale durch Verreiben gemischt, setzen sich, unter ziemlich heftiger Einwirkung in Salzsäure, schweflige Säure, *Dichloracetanilid* (Schmelzp. 143°) (3) und *Monochloracetanilid* (4) um. Die letzteren wurden durch Umkrystallisiren des mit Wasser gewaschenen Reactionsproductes aus Aether und Auslesen der Krystalle von einander getrennt. Unter nicht wieder aufgefundenen Bedingungen bildete sich einmal bei dieser Reaction eine in Alkohol, Aether und auch in Wasser lösliche Substanz $C_8H_7NSO_3$, die bei 121° schmolz und durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in einen Körper der Formel $C_6H_5NSO_2$ übergeführt wurde. Letzterer, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich, schmolz bei 58° und verflüchtigte sich bei 83°. — *Acetanilid* und *Aethylschwefelsäurechlorid*, dem schon etwas Aetherschwefelsäure beigemengt ist, wirken nach dem Schema aufeinander :

$$2\,C_6H_5NH\,.\,C_2H_3O + SO_2ClC_2H_5 = C_{16}H_{18}N_2SO_4 + HCl + C_2H_4O.$$

Der neue Körper, durch Lösen in Alkohol, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, besteht aus massiven, sternförmig gruppirten glänzendweifsen Nadeln und besitzt, da er durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in

(1) JB. f. 1866, 429. — (2) Dieser JB. S. 402. — (3) JB. f. 1875, 664. — (4) JB. f. 1875, 672.

Chinon übergeführt wird, wohl die Constitutionsformel $(C_6H_4NHC_2H_3O)_2SO_2$ (1). — Bei Einwirkung von *Sulfurylchlorid* auf *Dimethylanilin* entsteht *Dimethyldichloranilin*, welches aus seiner wässerigen Lösung sich langsam in Nadeln absetzt. — Aus *Aethylschwefelsäurechlorid* und *Dimethylanilin* bildet sich unter heftiger Einwirkung *Dimethylsulfanilsäure* (2). Ihr in Wasser leicht lösliches *Strontiumsalz* krystallisirt in feinen Nädelchen.

Nach Ruoff (3) geben die *Chlorhydrate* von *Rosanilin*, *Violanilin* und *Triphenylendiamin* beim Erhitzen mit Chlorjod kein *Perchlorbenzol*, sondern dunkle, stickstoffhaltige Massen neben *Perchlormethan* und *Perchloräthan*.

Nach E. Fischer (4) unterscheiden sich die *primären aromatischen Amine* von den *secundären* und *tertiären* dadurch, dafs nur die letzteren durch Ferrocyankalium auch aus verdünnteren Lösungen als saure *Ferrocyanide* gefällt werden; von den Aminen der *Fettgruppe* liefern nur die *tertiären Basen* mit Ferrocyanwasserstoffsäure relativ schwer lösliche Verbindungen. Aehnlich verhalten sich alle bisher untersuchten sog. Ammoniumverbindungen der Fett- und Benzolreihe, so dafs dieses Verfahren ein Mittel bietet, dieselben aus verdünnten und durch andere Salze verunreinigten Lösungen abzuscheiden. Diese Salze krystallisiren durchgängig in farblosen, sich an der Luft schnell blau färbenden Blättchen, die durch Kalilauge augenblicklich zersetzt werden. Um aus ihnen die Basen darzustellen, erwärmt man sie gelinde mit Kupfervitriol und behandelt die Lösung successive mit Schwefelwasserstoff und Barytwasser. Das *Ferrocyanid* des *Dimethylanilins* hat die Formel :

$$[C_6H_5N(CH_3)_2]_2H_4Fe(CN)_6,$$

das des *Triäthylamins* :

$$[(C_2H_5)_3N]_2H_4Fe(CN)_6,$$

das des *Tetramethylammoniums* :

$$[(CH_3)_4N]_2H_2Fe(CN)_6 + 2\,H_2O,$$

(1) JB. f. 1876, 494. — (2) Smith, JB. f. 1873, 664; f. 1874, 682. — (3) Ber. 1877, 1234 (Corresp.). — (4) Ann. Chem. 190, 184.

des *Dimethyläthylphenylammoniums* :

$$[C_6H_5 . (CH_3)_2C_2H_5N]_2H_6Fe_2(CN)_{12} + 2 H_2O,$$

des *Diäthylphenylazoniums* :

$$[C_6H_5N_2H_2(C_2H_5)_2]_2H_6Fe_2(CN)_{12} + 2 H_2O.$$

Anilinsalze geben nur in concentrirten sauren Lösungen ein in Nadeln krystallisirendes Ferrocyanid.

Nach Willgerodt (1) bildet sich *α-Dinitrophenylmercaptan*, wenn *Thioharnstoff* (1 Mol.) und *α-Dinitrochlorbenzol* (1 Mol.) mit 90proc. Alkohol auf 100 bis 158° erhitzt werden. Als Nebenproducte entstanden bei der Reaction, die über 158° in viel complicirterer Weise verläuft, da alsdann Chloräthyl mit an ihr theilnimmt, Ammoniak, Kohlensäure, Salzsäure, Chloräthyl und wohl Dinitranilin. *α-Dinitrophenylmercaptan* $C_6H_3(NO_2)_2SH$, welches sich auch bildet, wenn α-Dinitrochlorbenzol mit Thioharnstoff, in 90proc. Alkohol gelöst, am Rückflufskühler gekocht wird, wurde bei der ersten Methode in Nadeln vom Schmelzpunkt 275 bis 280° gewonnen (2). — *Dinitrophenylanilin und α-Dinitrochlorbenzol* wirken bei 200°, selbst nach Zusatz von Magnesia usta, nicht auf einander ein. — *Carbanilid* und *α-Dinitrochlorbenzol*, bei gewöhnlichem Druck und in alkoholischer Lösung nur langsam auf einander reagirend, setzen sich mit Wasser resp. Alkohol auf 200° erhitzt unter Wasseraufnahme in *Dinitrophenylanilin*, Anilinchlorhydrat, Kohlensäure, Chloräthyl und ein gelbes Oel um, welches 63,25 Proc. C, 6,45 Proc. H und 10,2 Proc. N (im Mittel) enthält.

Aus Seinen Versuchen über die *Structurformel des Hydroxylamins* zieht W. Lossen (3) die folgenden Schlüsse: 1) Jedes Wasserstoffatom des Hydroxylamins verhält sich verschieden von den beiden anderen; 2) Verbindungen, welche aus dem Hydroxylamin durch Vertretung der drei Wasserstoffatome durch Benzoyl oder durch Benzoyl und Anisyl entstehen, sind

(1) Ber. 1877, 1686. — (2) JB. f. 1876, 692. — (3) Ann. Chem. **186**, 1. Die krystallographischen Bestimmungen sind von C. Klein und Ch. Trechmann ausgeführt. Ann. Chem. **186**, 75; Zeitschr. Kryst. **1**, 630; vgl. JB. f. 1875, 170 u. 783 u. 784.

polymorph. — Lossen hat je drei Verbindungen der Formeln $N(C_7H_5O)_2(C_8H_7O_2)O$ und $N(C_8H_7O_2)_2(C_7H_5O)O$ dargestellt, von denen fünf polymorph sind; die sechste Substanz konnte eingehender nicht studirt werden (Dianisbenzhydroxylamin). Die Darstellungsmethode dieser Trisubstitutionsderivate des Hydroxylamins war im Allgemeinen folgende: Trockenes dihydroxamsaures Silber, in der 3fachen Menge Benzol suspendirt, blieb bis zur Vollendung der Reaction bei gewöhnlicher Temperatur mit der berechneten Quantität Säurechlorid, welches mit Benzol verdünnt war, in Berührung; von der Triverbindung geht nur wenig in Lösung, dieselbe wird dem Rückstand gleichzeitig mit etwas freier Dihydroxamsäure durch kochenden Alkohol entzogen. Die Ausscheidung erfolgt nur langsam und oft in Form allmählich erstarrender Tropfen; aus den letzten Laugen krystallisirt ein Gemenge der beiden in Lösung gegangenen Verbindungen, aus dem man durch Eingiefsen seiner heifsen alkoholischen Lösung in Sodalauge die in letzterer lösliche Dihydroxamsäure entfernen kann. Die trisubstituirten Hydroxylamine werden durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt und zweckmäfsig wird diese Operation in hohen Bechergläsern vorgenommen. Die Ausbeute an den neuen Körpern, welche in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heifsem Alkohol leichter löslich sind, beträgt 80 bis 90 Proc. der theoretischen. Gewöhnlich entstehen mehrere Modificationen nebeneinander, welche dieselben chemischen Umsetzungen, aber verschiedene physikalische Eigenschaften zeigen; die in vorwiegender Menge sich bildende Substanz ist stets mit (α-) bezeichnet. — *α-Benzanisbenzhydroxylamin* $N(C_7\overset{1}{H}_5O)(C_8\overset{2}{H}_7O_2)(C_7\overset{3}{H}_5O)O$ (1) schmilzt bei 113 bis 114°, bildet trikline kurze Säulen mit schiefer Endfläche, die nach einer Richtung gut spaltbar sind und oft trübe Kerne zeigen [a : b : c = 0,7562 : 1 : 1,0152. A = 101°26′ B = 103°29′

(1) Durch die Namen sowohl wie auch durch die Zahlen über den Formeln soll die Reihenfolge des Eintretens der betreffenden Radicale in das Hydroxylamin angedeutet werden.

C = 88°18′ α = 102°11′ β = 104°7′ γ = 85°26,5′. Beobachtete Formen: (110) ∞P′, (1$\bar{1}$0) ∞′P, (010) ∞$\breve{P}$∞, (001) 0P, (111) P, (11$\bar{2}$) ½P, (1$\bar{1}$$\bar{2}$) ½P. (1$\bar{1}$0):(0$\bar{1}$0) berechnet 52°2,5′; (110):(010) 54°12,5′; (110):(11$\bar{1}$) 35°55′; (11$\bar{1}$):(11$\bar{2}$) 26°17′; (11$\bar{2}$):(11$\bar{2}$) 49°18′. Durch (010) tritt eine Axe aus; starke Doppelbrechung]. Die β-Modification krystallisirt in rhombischen [a : b : c = 0,3159 : 1 : ?. Prismen von 35°4′ mit Abstumpfung der scharfen Kanten, nach welchen sie vorzüglich spaltbar sind. (110) : (010) = 72°28′. Starke Doppelbrechung. Optische Axenebene (100) ∞$\bar{P}$∞, Axe b erste (negat.) Mittellinie] lang gestreckten Prismen vom Schmelzpunkt 124 bis 125°, die oft centrisch verwachsen sind und welche sich in Alkohol leichter lösen als die Krystalle der α- und γ-Verbindung. Letztere erweicht bei ungefähr 110°; ihre monoklinen [(a : b : c = 1,3645 : 1 : 1,1280. β = 65°53′.) Beobachtete Formen (001) 0P, (100) ∞P∞, (010) ∞P∞, (011) P∞ (selten), (021) 2P∞, (110) ∞P, ($\bar{1}$11) + P, ($\bar{1}$10) + P∞. Spaltbarkeit (010) undeutlich. Optische Axenebene senkrecht zu (010); Doppelbrechung negativ; Dispersion der Mittellinien schwach], tafel- oder säulenartigen Krystalle sind klarer, glänzender und flächenreicher als die der α-Modification. Durch Schmelzen unter Zusatz von Benzol geht sie in die β-Modification über. Sie mufs von der α-Modification auf mechanische Weise getrennt werden. Bei einer Darstellung bildeten sich auf 35 g der letzteren ca. 6 g der β-Modification und ca. 5 g der γ-Modification. Durch Schmelzen geht letztere in die β-Modification über. Durch Erhitzen mit wässeriger Salzsäure wird die α-Modification glatt in *Benzanishydroxamsäure* und Benzoësäure, oder, wenn concentrirte Säure angewandt wurde und bei längerer Dauer des Versuchs, in Hydroxylamin, Anis- und Benzoësäure gespalten. 1 Thl. der α-Modification erhitzt man mit 8 bis 10 Thl. Salzsäure vom spec. Gew. 1,05 eine halbe Stunde unter öfterem Umschütteln auf 100° und behandelt das Product sodann — wenn es teigig geworden ist, führt man dasselbe durch Zerreiben mit Alkohol in einen pulverigen Zustand über — mit verdünnter Sodalösung, durch welche nur die Säuren

gelöst werden. Aus dieser Lösung fällt beim Einleiten von Kohlensäure die Dihydroxamsäure aus; war ein grofser Ueberschufs von Soda angewandt worden, so schlägt man erst durch Zusatz von wenig Salzsäure Dibenzhydroxamsäure gemengt mit etwas Benzoësäure nieder, löst die Fällung in möglichst wenig Natriumcarbonat und verfährt wie angegeben. Benzanishydroxamsäure wurde durch ihr Verhalten gegen Barytwasser als solche erkannt (1). Die β-Modification wird von Salzsäure viel schwieriger angegriffen; selbst nach einstündigem Erhitzen mit einer Säure vom spec. Gew. 1,14 war die Zersetzung nur unbedeutend; in der Flüssigkeit liefs sich Hydroxylamin nachweisen; bei Anwendung von rauchender Salzsäure zerfällt die Verbindung in Hydroxylamin, Anis- und Benzoësäure und eine geringe Quantität Benzanishydroxamsäure. Die γ-Modification wird zum Theil wie die α-Modification durch Salzsäure zersetzt, zum Theil in β-Benzanisbenzhydroxylamin verwandelt. Letzteres scheint auch bei öfterer Behandlung mit Salzsäure bei der α-Modification stattzufinden. — Wird gepulvertes, mit Alkohol durchfeuchtetes α-Benzanisbenzhydroxylamin einige Minuten mit 20procentiger alkoholischer Kalilauge verrieben, so bilden sich wesentlich Benzanishydroxamsäure und Benzoësäure, in geringerer Menge Dibenzhydroxamsäure, Anissäure und die Aether der beiden Carbonsäuren. Auch die β-Modification liefert beim Behandeln mit Kalilauge wesentlich Benzanishydroxamsäure. — Beim Erhitzen zersetzt die α-Verbindung sich nach folgenden Gleichungen :

$$N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O = \begin{cases} \text{(I)} & N.CO.C_6H_5 + C_7H_5O.O.C_8H_7O \\ \text{(II)} & N.CO.C_6H_4OCH_3 + (C_7H_5O)_2O, \end{cases}$$

die letztere Umsetzung erleiden jedoch nur ca. 10 Proc. der angewandten Substanz. — *α-Dibenzanishydroxylamin* $N(C_7\overset{1}{H}_5O)(C_7\overset{2}{H}_5O)(C_8\overset{3}{H}_7O_2)O$ schmilzt bei 110 bis 110,5° und krystallisirt in langen, glänzenden, monoklinen [(a : b : c = 0,3774 : 1 : 0,2302) β = 68°14′. Vorwiegend (110) ∞P, (021)

(1) JB. f. 1873, 738.

2P∞, (111) + P, (010) ∞P∞, seltener (120) ∞P2, (041) 4P∞, (2̄21) + 2P, (2̄11) + 2P2, selten (100) ∞P∞. Prismenflächen stark gewölbt. (110) : (11̄0) 38°38′; (110) : (021) 63°6,5′; (2̄11) : (1̄10) 46°54,5′; (041) : (041) 81°4′. Spaltbarkeit nach (010) ∞P∞ vollkommen. Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene, Doppelbrechung stark, negativ] Nadeln oder, beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung, in glänzenden, oft schwach gelblichen Prismen mit flächenreicher Endentwicklung. *β-Dibenzanishydroxylamin* bildet weifse kugelförmige Aggregate, die bei 109 bis 110° schmelzen und in Aether leichter löslich sind als die *α*-Modification. Letztere wird durch Salzsäure vom spec. Gew. 1,05 leicht in Dibenzhydroxamsäure und Anissäure gespalten, während die *β*-Modification davon gar nicht angegriffen, von concentrirterer Säure zum gröfsten Theil vollständig zersetzt wird. Unter den Zersetzungsproducten findet sich auch Dibenzhydroxamsäure. — Durch Kalilauge werden beide Verbindungen nach folgender Gleichung zerlegt :

$$N(\overset{1}{C_7H_5}O)(\overset{2}{C_7H_5}O)(\overset{3}{C_8H_7}O_2)O + H_2O = N(\overset{1}{C_7H_5}O)(\overset{2}{C_8H_7}O_2)HO + C_7H_6O_2.$$

Eine isomere Benzanishydroxamsäure $N(\overset{1}{C_7H_5}O)(\overset{2}{H})(\overset{3}{C_8H_7}O_2)O$ wurde nicht erhalten; aus dem Silbersalz der erhaltenen Säure konnte Benzanisbenzhydroxylamin dargestellt werden. — Beim Erhitzen verhält sich *α*-Dibenzanishydroxylamin wie *α*-Benzanisbenzhydroxylamin. — *α-Anisdibenzhydroxylamin* schmilzt bei 137 bis 137,5° und krystallisirt in monoklinen [(a : b : c = 0,6050 : 1 : 0,6095) *β* = 88°20,5′. Beobachtete Formen (010) ∞P∞, (011) P∞, (100) ∞P∞, (111) −P, (120) ∞P2, (021) 2P∞, sehr selten (001) 0P. Flächen häufig geknickt und unvollkommen. (100) : (001) 88°20,5′; (111) : (100) 48°29′; (111) : (011) 40°6′; (120) : (12̄0) 100°50′; (120) : (010) 39°35′. Spaltbarkeit nach (100) ∞P∞ deutlich. Optische Axenebene (010); Doppelbrechung stark, negativ], glänzenden, in der Richtung der Orthodiagonale tafelartig ausgebildeten Krystallen. Der Schmelzpunkt der *β-Modification* liegt bei 109,5 bis 110,5°; dieselbe bildet undurchsichtige, rosettenartig gruppirte Krystalle. Die *α*-

Verbindung wird durch Salzsäure von 1,05 spec. Gew. langsam, durch Salzsäure von 1,14 spec. Gew. leicht in *Anisbenzhydroxamsäure* und Benzoësäure zerlegt; die β-Modification wird viel schwerer von Salzsäure angegriffen. Durch Kalilauge bildet sich gleichfalls aus beiden Modificationen Anisbenzhydroxamsäure; beim Erhitzen zerfällt die α-Verbindung vorzugsweise in *Anisylcyanat* und Benzoësäureanhydrid, doch zum Theil (25 Proc.) auch in Phenylcyanat und Benzoylanisyloxyd. *α-Anisbenzanishydroxylamin* $N(C_8\overset{1}{H}_7O_2)(C_7\overset{2}{H}_5O)(C_8\overset{3}{H}_7O_2)O$ schmilzt bei 152 bis 153°; bei langsamer Abkühlung seiner alkoholischen Lösung wird es in dünnen Krystallblättern, aus ätherischer Lösung in monoklinen, in der Richtung der Orthodiagonale dünn tafelartig ausgebildeten Krystallen erhalten. [(a : b : c = 0,8662 : 1 : 0,3803) β = 75°21,5'. (010) ∞P∞, (110) ∞P, (111) — P, ($\bar{1}$11) + P, (001) 0P. (110):(001) 78°50'; (111):(001) 32°59'; (111):($\bar{1}$11) 44°48'. Keine deutliche Spaltbarkeit zu erkennen. Optische Axenebene senkrecht zu (010); Doppelbrechung stark, negativ.] Die β-Modification hat den Schmelzpunkt 148 bis 149° und krystallisirt monoklin [(a : b : c = 1,0015 : 1 : 0,7887); β = 89°51'; nach der Symmetrieebene tafelartig; beobachtete Formen : (010) ∞P∞, (101) —P∞; ($\bar{1}$01) + P∞; (110) ∞P; (100) ∞P∞; (011) P∞. (101):(110) 64°1'; (011):(0$\bar{1}$1) 76°31,5'; (011):(101) 51°53'. Optische Axenebene senkrecht zu (010); Doppelbrechung stark]. Die α-Modification wird durch Salzsäure vom spec. Gew. 1,05 in Anissäure und Anisbenzhydroxamsäure zersetzt, durch Kalilauge in Benzoësäure und Dianishydroxamsäure. — *Dianisbenzhydroxylamin*, nur in einer Modification erhalten, schmilzt bei 147,5° und krystallisirt in epidotähnlich ausgebildeten, monoklinen, glänzenden Krystallen [(a : b : c = 2,2501 : 1 : 2,4868). β = 79°3'. Beobachtete Formen : (001) 0P, (100) ∞P∞, (010) ∞P∞, ($\bar{1}$11) + P, (111) — P, ($\bar{1}$01) + P∞, (012) ½P∞. (100) :(001) 79°3'; ($\bar{1}$11):($\bar{1}$00) 70°49; (111) : ($\bar{1}$1$\bar{1}$) 40°50'; (012):(100) 83°5'; (012):($\bar{1}$11) 30°57'. Spaltbarkeit nach (010) undeutlich. Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene; starke, negative Doppelbrechung]. Durch Salzsäure von 1,05 spec. Gew.

wird die Verbindung nur langsam, durch etwas stärkere rascher in Benzoësäure und Dianishydroxamsäure gespalten; Kalilauge bewirkt eine Zersetzung in Dianishydroxamsäure und Benzoësäure neben Anisbenzhydroxamsäure und Anissäure. — *α-Benzdianishydroxylamin*, bei 137,5 bis 138,5° schmelzend, krystallisirt in triklinen Säulen mit schiefer Endfläche [(a : b : c = 0,8025 : 1 : 0,955). A = 92°48′, B = 114°35′, C = 77°21′, α = 99°45′, β = 115°58′, γ = 74°43′. (001) 0P, (110) ∞P′, (1̄10) ∞′P, (1̄01) ,P̄,∞, (1̄12) ½,P. (1̄10):(1̄12) 47°23,5′; (1̄10):(1̄01) 52°58′; (1̄01):(1̄12) 33°14′; (1̄12):(001) 46°2′. Spaltbarkeit nach (110) ∞P′ vollkommen. Schwingungsrichtungen geneigt gegen die Kanten; durch (11̄0) tritt eine Axe aus.] Die β-Modification krystallisirt ebenfalls triklin [(a : b : c = 0,4284 : 1 : 1,3997). A = 103°6′; B = 96°12,5′; C = 90°29′; α = 103°7,5′; β = 96°16′; γ = 89°25′. (001) 0P, (111) P′, (11̄1) P, (1̄11) ′P, (1̄1̄1) ,P, (010) ∞P̆∞ sind die beobachteten Formen. (1̄1̄1):(001) 74°20′; (111):(001) 64°7′; (11̄1):(1̄1̄1) 46°33′; (1̄11):(11̄1) 50°58′. Spaltbar vollkommen nach (001) 0P]. Sie schmilzt bei 137,5 bis 138°. Beide Modificationen werden durch Salzsäure vom spec. Gew. 1,05 leicht in Anissäure und Benzanishydroxamsäure zersetzt und ebenso wird die α-Modification durch Kalilauge zerlegt. — Auf Betrachtungen über die Constitution des Hydroxylamins mufs verwiesen werden; eine Erklärung der merkwürdigen Isomeriefälle versucht Lossen nicht. Er folgert nur aus ihnen, dafs einzelne Valenzen eines und desselben Stickstoffatoms sich unter Umständen verschieden von einander verhalten; Klein und Trechmann zeigen durch ihre krystallographischen Bestimmungen, dafs die metameren Körper der beiden Reihen nur in optischer Beziehung etwas Gemeinsames haben. Bei Benzanisbenz- und bei Anisbenzanishydroxylamin stehen die Ebenen der optischen Axen für alle Farben auf der Symmetrieebene senkrecht, die zweiten Mittellinien fallen in die Axe der Symmetrie und um die ersten findet horizontale Dispersion statt. Bei Dibenzanis- und Dianisbenzhydroxylamin haben die optischen Axenebenen für alle Farben dieselben Lagen, allein die

ersten Mittellinien coïncidiren mit der Axe der Symmetrie und es zeigt sich gekreuzte Dispersion um dieselbe. Optisches und chemisches Verhalten entsprechen sich hiernach und es tritt ein Zusammenhang hervor zwischen physikalischer Structur und chemischen Eigenschaften. — *Dibenzhydroxamsäureäthyläther* $N(C_7\overset{1}{H}_5O)(C_7\overset{2}{H}_5O)(C_2\overset{3}{H}_5)O$ zersetzt sich mit Salzsäure in Benzoësäure, Ammoniak und Benzoësäureäther, während *Benzäthylbenzhydroxylamin* $N(C_7\overset{1}{H}_5O)(C_2\overset{2}{H}_5)(C_7\overset{3}{H}_5O)O$, aus Waldstein's Silberverbindung (1) dargestellt, in Benzoësäure und *Aethylhydroxylamin* zerfällt (2).

W. Lossen (3), O. Lehmann (4) und C. Klein und Ch. Trechmann (5) veröffentlichten Untersuchungen über *Tribenzhydroxylamin*. Die γ-Modification (6) desselben wird durch alkoholisches Kali in Benzoësäureester und Dibenzhydroxamsäure zerlegt; ihre Selbstständigkeit wurde auch durch die krystallographische Untersuchung nachgewiesen. Sie schmilzt bei 112° und krystallisirt monoklin [(a : b : c = 0,9257 : 1 : ?) β = 65°54,5′. Kurze Prismen (110) ∞P mit (001) 0P, nach beiden Spaltbarkeit. (110):(1$\bar{1}$0) 80°24′; (110):(001) 71°50′ (appr.). Optische Axenebene (010); starke Doppelbrechung, schwache geneigte Dispersion]. Das bei 100° schmelzende Tribenzhydroxylamin wird bei einstündigem Erhitzen mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,05 in Dibenzhydroxamsäure und Benzoësäure zerlegt und soll deshalb als α-Modification bezeichnet werden; das bei 141 bis 142° schmelzende, mit β zu benennende Tribenzhydroxylamin wird unter diesen Bedingungen und auch bei Anwendung von Salzsäure vom spec. Gew. 1,14 nicht oder nur wenig angegriffen (7). Die α-Modification krystallisirt aus Benzol, in dem sie sehr leicht löslich ist, und aus Oel und aus ihrem Schmelz-

(1) JB. f. 1875, 789. — (2) Ber. 1877, 2224 (Corresp.). — (3) Ann. Chem. 186, 3, 34. — (4) Zeitschr. Kryst. 1, 627. — (5) Ann. Chem. 186, 76; Zeitschr. Kryst. 1, 637. Die Abhandlung von Lehmann enthält, wohl durch Druckfehler, mehrere Widersprüche und konnte deshalb nur theilweise benutzt werden. — (6) JB, f. 1876, 785. — (7) JB. f. 1875, 690.

flufs unverändert aus. Die Krystalle sind monoklin [(a : b : c = 1,8536 : 1 : 1,1418) β = 81°42'. Beobachtete Formen (001) 0P, (100) ∞P∞, ($\bar{1}$01) + P∞, (101) − P∞, ($\bar{2}$01) + 2P∞, (110) ∞P, (130) ∞P3. (110):(1$\bar{1}$0) 122°48; (110):(001) 86°2; (130):(001) 88°31; (101):(001) 29°14; ($\bar{2}$01):($\bar{1}$00) 42°18; (101):(130) 83°45. Spaltbarkeit nach (101) ∞P∞ sehr, nach (001) 0P weniger vollkommen. Optische Axenebene (010) ∞P∞; Doppelbrechung energisch]. β-Tribenzhydroxylamin ist in Benzol schwerer löslich und ist schwerer schmelzbar als das vorige. Es krystallisirt monosymmetrisch [a : b : c = 0,8970 : 1 : 0,3004. β = 83°21'. Beobachtete Formen : (110) ∞P, (111) − P, (011) P∞, (100) ∞P∞, (010) ∞P∞. Spaltbar nach (100) ∞P∞; optische Axenebene (010); starke positive Doppelbrechung]. Lehmann beobachtete ein *δ-Tribenzhydroxylamin,* welches sich in der durch rasches Abkühlen geschmolzener α-Modification erhaltenen amorphen Masse in Form völlig kugelrunder Sphärokrystalle ausschied; es schmilzt niedriger wie die α-Modification und wandelt sich beim Erwärmen in diese um.

Nach W. Alexejeff (1) enthalten 100 Thl. einer *Lösung* von *Anilin* in Wasser bei 16° 3,11, bei 56° 3,58, bei 82° 5,18 Proc. Anilin; 100 Thl. einer Lösung von Wasser in Anilin enthalten bei 8° 4,58, bei 25° 4,98, bei 39° 5,43, bei 68,5° 6,04 Proc. Wasser. Ein Gemisch beider Verbindungen siedet bei 99°.

F. Beilstein und A. Kurbatow (2) fanden, dafs beim Chloriren von *Para-* und von *Orthodichloranilin Trichloranilin* vom Schmelzpunkt 95° und aus der Orthoverbindung noch das bei 67,5° schmelzende Trichloranilin entstehen (3). — *Nitrobenzol* liefert beim Chloriren zuerst *Metanitrochlorbenzol* neben geringen Quantitäten von *Paranitrochlorbenzol,* dann *Paradichlornitrobenzol* (Schmelzpunkt 55°), *Orthodichlornitrobenzol* (Schmelzpunkt 43°) und ein Dichlornitrobenzol, welches ein *Dichloranilin* $C_6H_3Cl_{[1]}Cl_{[3]}(NH_2)_{[3]}$ giebt, das bei 23 bis 24° schmilzt, bei 252°

(1) Ber. 1877, 708 (Corresp.). — (2) Ber. 1877, 711 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 28, 110. — (3) JB. f. 1876, 690.

siedet, ein bei 156 bis 157° schmelzendes Acetylderivat bildet und aus welchem das *Trichlorbenzol* vom Schmelzpunkt 53 bis 54° gewonnen wurde (1).

F. Beilstein und A. Kurbatow (2) stellten zwei neue, vom Orthodichlorbenzol sich ableitende *Dichloraniline* dar (3). *Orthodichloranilin* $C_6H_3(NH_2)_{[1]}Cl_{[3]}Cl_{[4]}$ entsteht durch Reduction von *Nitroorthodichlorbenzol* (Schmelzp. 43°) und neben *Paradichloranilin*, wenn *Acetmetachloranilid* in 3 Thl. 90procentiger Essigsäure gelöst mit Chlor (2 Mol.) behandelt, das durch Natronhydrat gewonnene Gemisch freier Basen mit Schwefelsäure neutralisirt und nun mit Wasserdämpfen destillirt wird, so lange Oeltropfen übergehen. Das Destillat enthält die Paraverbindung; aus dem Rückstand wird Orthodichloranilin erhalten; aus Ligroïn krystallisirt dasselbe in langen glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 71,5°. Es siedet bei 272° und ist eine relativ starke Base. Die *Acetylverbindung* krystallisirt aus 50procentiger Essigsäure in kleinen, bei 120,5° schmelzenden Nadeln. Aus Orthochloranilin wird das gewöhnliche unsymmetrische *Trichlorbenzol* erhalten (4). — Die dem isomeren *Orthodichloranilin* $C_6H_3(NH_2)_{[1]}Cl_{[2]}Cl_{[3]}$ entsprechende Nitroverbindung bildet sich bei Einwirkung von *Chlor* und Antimonchlorid auf *Nitrobenzol* neben Para- und Orthodichloranilin vom Schmelzp. 71,5°. Das bei 250 bis 270° Siedende des Reactionsproductes wird reducirt; die in Freiheit gesetzten Basen löst man zur Trennung von Tetra- und Pentachlorbenzol in verdünnter Salzsäure und läfst dann aus den bei 240 bis 251 und 250 bis 300° siedenden Theilen derselben Paradichloranilin ausfrieren. Werden die noch zurückbleibenden Basen nun mit 1 Vol. Salzsäure von 1,2 und 5 Vol. Wasser in der Wärme behandelt, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung das *Orthodichloranilinchlorhydrat* ab, während die Salze von Metachloranilin und von Orthodichloranilin in Lösung bleiben. Das neue Orthodichloranilin, durch Darstellung der Acetylverbindung gereinigt, schmilzt bei 23 bis 24°

(1) Siehe diesen JB. S. 402. — (2) Ber. 1877, 2089; Bull. soc. chim. [2] 27, 372 (Corresp.). — (3) JB. f. 1876, 690. — (4) Dieser JB. S. 401.

und siedet bei 250° (Faden im Dampf); es löst sich leicht in Weingeist und 50 procentiger Essigsäure, schwer in Ligroïn. Das *Acetylderivat* krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzp. 156 bis 157°, die sich schwer in Essigsäure (50 proc.) und Benzol, noch schwerer in Ligroïn, leichter in Alkohol lösen. Auf übliche Weise wurde aus der neuen Base benachbartes *Trichlorbenzol* (1, 2, 3) erhalten (1).

Nach A. Arzruni (2) krystallisirt *Parabromanilin* nicht in regulären Octaëdern, sondern in rhombischen Pyramiden, deren Winkel für zwei verschiedene Kanten um 17° von einander differiren, ber. (111) : ($\bar{1}$11) 69°38', gem. (111) : (1$\bar{1}$1) 62°13'; (111) : (11$\bar{1}$) 79°16'. a : b : c = 0,90463 : 1 : 0,80997. Die Krystalle, dem Licht ausgesetzt trübe werdend, zeigen keine Spaltbarkeit. Für Roth und Gelb ist die optische Axenebene 001, für Grün und Blau —010. Doppelbrechung positiv.

R. Fittig und E. Büchner (3) veröffentlichen ausführlicher Ihre Versuche (4) über das Zerfallen des Parabromanilins bei höherer Temperatur.

R. Anschütz und G. Schultz fanden (5), daſs durch Natrium auch (6) *Orthobromanilin* und *Metachloranilin* in ätherischer Lösung in *Azobenzol* übergeführt werden (vgl. Jackson, diesen Bericht), welches wohl nach folgenden Gleichungen entstanden ist : $2\,C_6H_5BrNH_2 + Na_2 = 2\,C_6H_4BrNHNa + H_2$, $C_6H_4BrNHNa + H_2 = C_6H_5NHNa + BrH$. $2\,C_6H_5NHNa + O_2 = C_{12}H_{10}N_2 + 2\,NaOH$. In der That bildet sich Azobenzol, wenn durch in Aether suspendirtes *Anilinkalium* mehrere Tage eine trockener Luftstrom geleitet wird; bei Anwendung von Sauerstoff trat die Reaction mit explosionsartiger Heftigkeit ein.

R. Fittig und E. Büchner (7) fanden, daſs bei der Reduction von *Parabromnitrobenzol* mittelst Zinn und Salzsäure (8) neben Parabromanilin auch *Chlorbromanilin* sich bildet

(1) Dieser JB. S. 402. — (2) Zeitschr. Kryst. 1, 301. — (3) Ann. Chem. 188, 23. — (4) JB. f. 1875, 665; vgl. auch JB. f. 1866, 430. — (5) Ber. 1877, 802. — (6) JB. f. 1876, 722. — (7) Ann. Chem. 188, 14. — (8) JB. f. 1870, 517.

und dafs letztere Base von der ersteren sich durch Destillation der verdünnten salzsauren Lösungen trennen läfst; das mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtige Chlorbromanilin bildet lange farblose glänzende Prismen, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem schwer, in Alkohol sehr leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt der bei höherer Temperatur sublimirenden Base liegt bei 69 bis 69,5°; ihr farbloses *salzsaures Salz* besitzt die Formel $C_6H_3ClBrNH_2$, HCl. Dieser gelbe basische Körper ist von Hübner und Alsberg als *Bromnitroamidobenzol* beschrieben worden (1). Die Base bildete sich vorzugsweise, wenn durch zu raschen Zusatz oder durch Zusatz zu grofser Quantitäten von Nitrobrombenzol auf einmal zu dem Reductionsgemisch die Reaction sehr heftig wurde; keine Spur derselben entstand, sondern nur Parabromanilin, beim Eintragen von Bromnitrobenzol in eine siedend heifse Lösung von Zinnchlorür in überschüssiger concentrirter Salzsäure. *Bromnitrobenzol* wird durch 16stündiges Erhitzen auf 100° mit concentrirtester Salzsäure nicht angegriffen. — Durch *Chlor* wird *Parabromanilin*, in heifser concentrirter Salzsäure gelöst, in *Chlorbromanilin* übergeführt und in *Dichlorbromanilin*, welches sich in Salzsäure nicht löst und aus Alkohol in anscheinend monoklinen Krystallen krystallisirt, die sich bei 80° färben und bei 93,5° zu einer tiefrothen Flüssigkeit schmelzen. Letztere wird bei dem Erkalten wieder fest und farblos. Dichlorbromanilin löst sich leicht in Alkohol und sublimirt unzersetzt. Aufserdem bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf Parabromanilin ein in Salzsäure unlöslicher, in Alkohol schwer löslicher Körper, der in goldglänzenden Blättchen krystallisirt und die Eigenschaften des Chloranils besitzt.

Zur *Darstellung* von *Nitranilinen* versetzen Hübner und Frerichs (2) eine Lösung von Anilinsulfat in kalter englischer Schwefelsäure tropfenweise mit der berechneten Menge rauchender, mit Schwefelsäure stark verdünnter Salpetersäure, verdünnen

(1) JB. f. 1870, 517. — (2) Ber. 1877, 1715.

unter Abkühlung mit Wasser und neutralisiren mit Soda. Die Nitraniline werden mit Wasserdämpfen destillirt, mit denen nur die Ortho- und Metaverbindung übergehen; *Orthonitranilin* entsteht in geringster Menge. Der *Schmelzpunkt* von *Metanitranilin* liegt bei 114°, der von *Metanitrobenzanilid* bei 155,5°. Ein *Gemenge* der *drei Nitraniline* liefert beim Umkrystallisiren aus Wasser gelbe Nadeln, die auch nach viermaligem Umkrystallisiren bei 94° schmelzen. — Frerichs und Rabe (1) untersuchten die Einwirkung von *Jodcyan* auf *Paranitranilin* und auf *Metanitranilin*. Beim Erhitzen auf 110 bis 120° bildet sich im ersten Fall *Carboparanitrotetraimidobenzol* (2) $[C_6H_4(NO_2)NH]_4C$: $4\,C_6H_4(NO_2)(NH_2) + CNJ = NH_4J + [C_6H_4(NO_2)NH]_4C$, eine in Eisessig und Anilin schwer lösliche Verbindung, welche kleine rothe Krystalle bildet, über 300° schmilzt und durch Salpetersäure nicht angegriffen wird. Mit Natronlauge auf 100° erhitzt entsteht aus ihr ein unlösliches gelbes Natronsalz $[C_6H_4(NO_2)NH]_2[C_6H_4(NO_2)NNa]_2C$. Durch Zinn und Salzsäure wird die Verbindung in *Carboparamidotetraimidobenzol* übergeführt. Die freie Base krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 138°, ist in Wasser leicht löslich und unzersetzt flüchtig. Das *Chlorid* $[C_6H_4(NH_2)NH]_4C, 8\,HCl$ bildet kleine, meist röthliche, in Wasser leicht lösliche Tafeln. Mit wässeriger salpetriger Säure wurde aus dem *Nitrat* dieser Base eine *Nitrosoazoxyhydroxyverbindung* folgender Formel dargestellt: $[C_6H_4(OH)N \,.\, NO]_2[C_6H_4(OH)\{N_2O\}C_6H_4(OH)]C$; dieselbe besteht aus einem braunen Niederschlag, der sich in Wasser und Eisessig nicht, in Natronlauge schwer, in Schwefelsäure mit brauner Farbe löst. — *Carbotetrametanitroïmidobenzol* bildet einen grünen Niederschlag, der bei 286° schmilzt und sich in Anilin und alkoholischer Natronlauge mit grüner Farbe löst. Das braune *Natronsalz* ist in Wasser unlöslich. *Carbotetrametamidoïmidobenzol* ist ein hellgelbes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel,

(1) Ber. 1877, 1717. — (2) Wohl richtiger als *Carbotetraparanitroïmidobenzol* zu bezeichnen.

dessen *Chlorid* fast schwarze Nadeln bildet. Mit salpetriger Säure entsteht aus der Base eine dunkelgefärbte *Nitrosoazoxyhydroxyverbindung*. — *Benzanilid* und *Jodcyan* wirken unter Bildung von *Jodbenzanilid* (Schmelzp. 210°) auf einander ein. — Aus *Orthodiamidobenzol* und *Jodcyan* erhielten Hübner und Frerichs (1) *Carbotetraimidodiphenylen* $C[C_6H_4(NH)_2]_2$. Die Reaction findet unter Erwärmung und Erweichen der Masse schon bei dem Zusammenreiben der Verbindungen statt; durch Behandeln des Reactionsproductes mit Alkalien wird die Base in krystallinischem Zustande gewonnen. In Alkohol leicht löslich, wird sie daraus durch Wasser in langen Nadeln von der Farbe gefällten Goldes abgeschieden, die durch Sublimation in alizarinähnliche Krystalle sich verwandeln. Das *Sulfat* $C_{13}H_{12}N_4H_2SO_4 + 2^1/_2 H_2O$ bildet dunkelblaue Octaëder, die sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren lassen. Das *Chlorid* $C_{13}H_{12}N_4$, 2 HCl, bei Anwendung concentrirter Salzsäure erhalten, besteht aus violetten Blättchen, die leicht Salzsäure verlieren; ein anderes *Chlorid* $C_{13}H_{12}N_4HCl + 2^1/_2 H_2O$ erhält man beim Arbeiten mit verdünnter Salzsäure in kleinen glänzenden schwarzblauen Nadeln, die sich bei 130° noch nicht zersetzen. Das *Nitrat* $C_{13}H_{12}N_4(NO_3H)_2 + 2^1/_2 H_2O$ krystallisirt in glänzenden schwarzblauen Nadeln, die bei 100° ihr Wasser nicht verlieren, bei 120 bis 130° sich zersetzen. — Mit *Jodäthyl* wurde aus der Base eine dunkle anscheinend krystallinische Masse erhalten. Durch Erhitzen auf 150° mit überschüssigem Benzoylchlorid, Auflösen der so erhaltenen schwarzen Masse in mäfsig conc. Schwefelsäure und Fällen dieser Lösung mit Wasser entsteht aus der Base *Monobenzoylcarbotetraimidodiphenylen*, welches kleine gelbe Nadeln bildet und durch Wasser zerlegbare Salze zu geben scheint. Wird in Wasser fein vertheiltes *Carbotetraimidodiphenylen* mit *salpetriger* Säure behandelt, so färbt es sich roth, beim Kochen entwickelt sich Stick-

(1) Ber. 1877, 1716; 1876, 776.

oxyd und aus der wieder erkalteten Lösung setzt sich ein rother Niederschlag ab von einer *Nitrosoverbindung*

$$C_{13}H_8N_6O_2 = C\left\{\begin{array}{l} N(NO) \diagdown C_6H_4 \\ N \overline{\qquad\qquad} \\ \qquad > O \\ N \overline{\qquad\qquad} \\ N(NO) \diagup C_6H_4 \end{array}\right. .$$

Aus Eisessig kann dieselbe in mikroskopischen Krystallen erhalten werden; in Alkalihydroxyden löst sie sich mit brauner Farbe; ihre *Ammonverbindung* krystallisirt in langen gelben Nadeln und liefert beim Zersetzen durch Säuren eine farblose Säure. — Aehnlich verhält sich *Paradiamidobenzol* gegen Jodcyan; die entsprechende Base krystallisirt in gelben Nadeln.

A. Kern (1) erhielt bei Einwirkung von *Jodmethyl* auf *Anilin* unter verschiedenen Bedingungen nicht *Monomethylanilin* (2), sondern *Dimethylanilin* und glaubt die Reaction verlaufe in folgender Weise :

$$3\,C_6H_5NH_2 + 2\,CH_3J = C_6H_5N(CH_3)_2 + 2\,C_6H_5NH_2, HJ;$$

Monomethylanilin sei bis jetzt noch nicht dargestellt worden. A. W. Hofmann (3) hält dem gegenüber Seine früheren Angaben aufrecht und macht darauf aufmerksam, daſs dieselben von Smyth (4) und von P. Hepp (5) bestätigt worden sind. Letzterer fand zwar auch, daſs Jodmethyl und Anilin nicht unter Bildung von Monomethylanilin auf einander einwirken; diese Verbindung entsteht jedoch, wenn man von dem *Natriumacetanilid* (Bunge) (6) ausgeht. Zur Darstellung desselben giebt Hepp folgende Vorschrift. 4 Thl. trockenes Acetanilid, 1 Thl. Natrium und ungefähr 25 Thl. trockenes Xylol werden im Oelbad 2 bis 3 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wird Jodmethyl in geringem Ueberschuſs zugefügt und durch gelindes Erwärmen die anfangs von selbst vor sich gehende Reaction beendet. Nachdem das Xylol abdestillirt worden ist, erhitzt man den Rückstand 24 Stunden mit alkoholischem Kali, destillirt den

(1) Ber. 1877, 195. — (2) Hofmann, JB. f. 1874, 729; f. 1849, 400. — (3) Ber. 1877, 588. — (4) JB. f. 1874, 682. — (5) Ber. 1877, 327. — (6) Ann. Chem. Pharm. 7. Supplementbd., 117.

Alkohol ab, neutralisirt mit Salzsäure, treibt das noch vorhandene Xylol mit Wasserdämpfen fort und macht schliefslich die Flüssigkeit wieder alkalisch. Nun geht bei der Destillation *Monomethylanilin* neben Wasser über. Zur Trennung von Anilin wird dasselbe einige Zeit mit Schwefelkohlenstoff, Kali und Alkohol gekocht; so gereinigt siedet es bei 190 bis 192° (corr.). Beim Behandeln mit Salzsäure und salpetrigsaurem Kali liefert es *Methylphenylnitrosamin* $(C_6H_5)(CH_3)N.NO$, ein hellgelbes aromatisch riechendes Oel. *Acetylmethylanilin*, sublimirbar, schmilzt bei 101 bis 102°, *Benzoylmethylanilin* erstarrt erst nach längerer Zeit zu farblosen kleinen Krystallen, welche nach Schimper monosymmetrisch und tafelförmig nach a = ∞P∞ (010) sind; sie zeigen aufserdem b = ∞ P ∞ (010), c = 0 P = (001), selten x = + P ∞ ($\bar{1}$01). a : c = 60°20′, c : x = 19°6′. Spaltbarkeit unvollkommen nach der Symmetrieebene und einem hinteren Hemidoma. Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Die Verbindung schmilzt bei 59°.

A. W. Hofmann (1) wies durch quantitativ ausgeführte Versuche nach, dafs sowohl die meisten Handelssorten von Methylanilin *Monomethylanilin* enthalten und zwar zwischen 0,7 bis 30 Proc., als auch, dafs bei Einwirkung der Haloïdmethyle auf überschüssiges Anilin dieselbe Base gebildet wird, und zwar werden bei Anwendung von Jodmethyl 21,2 Proc., von Brommethyl 25,2 Proc., von Chlormethyl 45,7 Proc. des angegriffenen Anilins in Monomethylanilin übergeführt. Das Chlormethyl wirkte auf siedendes Anilin ein; die anderen Versuche wurden in ätherischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Selbst als 1 Mol. Jodmethyl auf 1 Mol. Anilin wirkte, waren nach längerer Zeit und öfterer Destillation 12,5 Proc. des angegriffenen Anilins in Monomethylanilin, der Rest in Dimethylanilin verwandelt. Aus einem Gemenge von 40 Thl. Anilinchlorhydrat, 60 Thl. Anilin und 35 Thl. Methylalkohol erzielte man bei fabrikmäfsiger Bearbeitung ein Product, das

(1) Ber. 1877, 591; Berl. Acad. Ber. 1877, 374.

aus 25 Thl. Anilin, 30 Th. Monomethyl- und 45 Thl. Dimethylanilin bestand. — Auch bei der Destillation von *Dimethylanilinchlorhydrat* entsteht, wie Hofmann bestimmt nachwies, Monomethylanilin. — Das Monomethylanilin wurde durch Ueberführen mittelst *Essigsäureanhydrid* in die *Acetylverbindung* (Schmelzp. 99,5°, Siedep. 245°) und Trennung der letzteren von den übrigen Producten durch Destillation nachgewiesen. *Dimethylanilin* wirkt nicht auf Essigsäureanhydrid. Hierdurch sind Kern's (1) und A. Weber's (2) Angaben widerlegt.

Auch E. Nölting und J. B. Boasson (3) haben *Monomethylanilin* in reichlicher Menge bei der Einwirkung von *Methylalkohol* auf *salzsaures Anilin* und von *Jodmethyl* auf *Anilin* erhalten. Sie verwandelten das Anilin und Dimethylanilin der Reactionsproducte durch salpetrige Säure in Diazobenzolchlorid und in salzsaures Nitrosodimethylanilin; das *Methylphenylnitrosamin* konnte der Lösung mit Aether entzogen werden. Auch in technischem Dimethylanilin vermochten Sie auf diese Weise Monomethylanilin nachzuweisen. Besondere Versuche ergaben, daſs sich so noch ein Gehalt von 1 Proc. Monomethylanilin in Dimethylanilin recht gut auffinden läſst.

A. Weber (4) erhielt *Paranitrodimethylanilin* durch allmähliches Eintragen der berechneten Menge Salpetersäure in eine Lösung von *Dimethylanilin* in 10 bis 12 Thl. Eisessig. Nach rapider Reaction scheiden sich beim Erkalten, vollständig auf Zusatz von Wasser, gelbe Nadeln aus, die aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. Neben etwas zinnoberrother Substanz, die sich in Alkohol schwerer, in Benzol leichter wie die Nitroverbindung löst, erhält man gelbe stahlblauglänzende Nadeln, die bei 163° schmelzen. Nitrodimethylanilin liefert keine Salze und läſst sich ohne verändert zu werden mit Salzsäure, worin es sich löst, und mit Natronlauge kochen. Durch Salzsäure wird es bei 180 bis 200° in Chlor-

(1) JB. f. 1875, 667; vgl. diesen Bericht S. 464. — (2) Inauguraldissertation, Zürich 1876; diese Seite. — (3) Ber. 1877, 795; Bull. soc. chim. [2] 28, 2; Monit. scientif. [3] 7, 698. — (4) Ber. 1877, 760.

methyl und andere Körper zerlegt. Mit Zinn und Salzsäure behandelt geht es in die *Zinnverbindung* des *Paramidodimethylanilins* $C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2 . 2 HCl, SnCl_2$ über, welche aus Alkohol in Würfeln krystallisirt. Paramidodimethylanilin selbst siedet fast unzersetzt; an der Luft färbt es sich, dickflüssig werdend, schnell braun. Ihr *Chlorhydrat* wird durch schwache Oxydationsmittel sehr leicht intensiv roth bis violett gefärbt; ähnlich wirkt Platinchlorid. Bei 180° wird es durch trockenen Chlorwasserstoff in Chlormethyl und *Paraphenylendiamin* gespalten; bei der Oxydation geht es in Chinon über. — Ein Paranitrodimethylanilin mit abweichenden Eigenschaften hat Schraube (1) beschrieben. — Wirkt Salpetersäure auf in 6 bis 7 Thl. Eisessig gelöstes Dimethylanilin, so entsteht unter heftiger Reaction neben anderen Producten *Dinitrodimethylanilin*, gelbe, bei 77° schmelzende Nadeln. — *Monobromdimethylanilin* bildet sich, wenn Brom nach und nach zu einer Lösung von *Dimethylanilin* in 5 Thl. Eisessig gefügt wird. Durch Natronhydrat wird es aus der verdünnten Lösung als graues krystallinisches Pulver abgeschieden, welches am besten durch Lösen in Salzsäure und Ausfällen aus dieser Lösung mit Natronlauge gereinigt wird. Aus Weingeist krystallisirt bildet es silberglänzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Blättchen, die bei 55° schmelzen und bei 247° (722 mm Barometerstand) sieden. Die *Salze* sind leicht löslich und zerfliefslich. Das *Chlorhydrat*, durch Einleiten von Salzsäure in die Benzollösung der Base erhalten, verliert sehr leicht Chlorwasserstoff und löst sich nur in angesäuertem Wasser vollständig. Das *Chloroplatinat* $C_6H_4BrN(CH_3)_2HCl$ ist körnig krystallinisch. Durch concentrirte Natronlauge und durch Salzsäure wird beim Kochen die Base nicht angegriffen; bei 180 bis 200° wird sie von Salzsäure in Chlormethyl und *Monobromanilin* vom Schmelzp. 16° (2), wohl unter Bildung von etwas Bromphenol zerspalten. — Nach Weber liefert

(1) JB. f. 1875, 667. — (2) Wurster und Grubenmann, JB. f. 1874, 727.

Dimethylanilinchlorhydrat bei der Destillation Chlormethyl und Anilin (vgl. diesen Bericht S. 466). — In Schwefelkohlenstoff gelöst wirken Dimethylanilin und Jod unter Bildung von *Monojoddimethylanilin* auf einander ein; dasselbe besteht aus weifsen Blättern vom Schmelzpunkt 79° und ist in Alkohol und in Salzsäure löslich. Das *Chloroplatinat* krystallisirt gut. Gegen Natronlauge ist die Base beständig; sie wird bei gewöhnlicher Temperatur bläulich und zersetzt sich über 79° erhitzt unter lebhafter Reaction und Entwicklung von Jodwasserstoff; es entsteht eine dunkle Masse, die sich in Alkohol mit intensiv violetter Farbe löst. — Die Einwirkung von *Brom* auf *Dimethylanilin* haben auch H. Brunner und R. Brandenburg (1) studirt und sind zu Resultaten gelangt, die von denen Weber's abweichen. Unter denselben Bedingungen wie Dieser arbeitend, erhielten Sie stets ein *Blauviolett*, welches sich auch bildet, wenn *Dimethylanilin* (1 Mol.) und *Brom* (1 Mol.) direct auf einander reagiren und welchem die Formel $C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 . 4 HBr$ zukommt. Unter Abkühlung und Umschütteln liefsen Sie Brom in dünnem Strahle in Dimethylanilin so einfliefsen, dafs die Mündung des Ausflufsrohrs in die Flüssigkeit tauchte. Bromwasserstoff entwickelt sich; die zähe, schmutzig grüne Masse wird auf 120° erhitzt, bis eine Probe beim Erkalten erstarrt und auf Zusatz von Wasser ein kupferglänzender Körper sich abscheidet. Das mit Benzol gewaschene Product wird in siedendem, essigsäurehaltigem Wasser gelöst, der Farbstoff durch Kochsalz abgeschieden und durch Lösen in Alkohol, Filtriren und Eindampfen der Lösung als dunkelblaue, an der Luft zerfliefsliche Masse erhalten. Der Farbstoff, in Wasser und Alkohol mit blauvioletter Farbe löslich, färbt mit derselben Intensität wie die Handelswaare 4 B. Er ist als *Tetramethylrosanilintetrabromhydrat* aufzufassen. Beim Erhitzen auf 140° und auf 160° verliert er Bromwasserstoff und geht in verschiedene *Rothviolette* über; dem bei letzterer Temperatur entstandenen kommt wohl die Formel eines Dibromhydrats zu. Erhitzt man auf 170 bis 180°, so resultirt eine dunkel-

(1) Ber. 1877, 1844.

braune Masse, welche in Alkalien mit rother Farbe sich löst und welche Seide rothbraun färbt. — Werden *Dimethylanilin* (3 Mol.), *Benzylchlorid* (3 Mol.) und *Brom* (2 Mol.) am Rückflufskühler vier Stunden hindurch auf 120° erhitzt, so erhält man einen meergrünen, Seide blaugrün färbenden Stoff neben einem in Wasser unlöslichen, in Alkohol mit blauer Farbe löslichen Körper. Bei Anwendung von weniger Benzylchlorid entstehen blaue Farbstoffe. — Werden nach und nach 6 Mol. Brom in eine Eisessiglösung von *Diphenylamin* und *Orthotoluidin* (je 2 Mol.) eingetragen und wird das Product nach dem Abdestilliren des Eisessigs einige Stunden auf 150° und dann, bis zum Festwerden und bis Kupferglanz sich zeigt, auf 180° erhitzt, so bildet sich neben Bromwasserstoff und Bromammonium eine Substanz, welche das Verhalten eines *Triphenylrosanilins* zeigt und dem Rohproduct durch Anilin entzogen werden kann. Man reinigt dieselbe durch Lösen in 40 Thl. Alkohol und 2 Thl. 20proc. Natronlauge; auf Zusatz von Salzsäure zu der von einer braunen Base abfiltrirten Lösung scheidet sich der in Alkohol mit blauer Farbe lösliche Körper ab; derselbe färbt Seide ähnlich wie die Handelswaare 3 B. Durch successive Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und mit Natronhydrat geht er in die in Wasser lösliche Form über. — Durch Erhitzen von *Anilin* und von *Anilin* und *Toluidin* (fest oder flüssig) mit *Brom* wurde *Fuchsin* neben einem in Wasser unlöslichen blauvioletten Farbstoff erhalten.

R. Nietzki (1) erhielt beim Durchleiten von *Dimethylanilin* durch ein schwach rothglühendes, mit Glasstücken gefülltes Verbrennungsrohr neben wenig Benzol, *Carbazol* und der Hauptmenge nach *Benzonitril* (25 Proc. des angewandten Dimethylanilins), aufserdem Ammoniak und Blausäure.—*Acetanilid* lieferte, besonders bei Hellrothgluth und wenn die Dämpfe das Rohr möglichst langsam passirten, Blausäure, Benzol, Anilin und *Diphenylharnstoff* vom Schmelzpunkt 233° (10 Proc. des Acetanilids).

(1) Ber. 1877, 474.

Nach Hannimann (1) wirkt *Chlorschwefel* auf *Dimethylanilin* unter Bildung von *Dithiodimethylanilin* $[C_6H_4N(CH_3)_2]_2S_2$, einer leicht krystallisirenden, nahezu indifferenten Verbindung.

Derselbe (2) stellte durch Erhitzen von *Dimethylanilin* mit *Perchlormethan* auf 180° oder mit *Chloroform* auf 230° *Carbotetradimethylanilin* $C[C_6H_4N(CH_3)_2]_4$, oder resp. *Formonyltridimethylanilin* $CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$ dar. Beide Körper sind basischer Natur, sie krystallisiren in Blättchen, schmelzen bei 81 bis 83° und verhalten sich auch gegen Lösungsmittel sehr ähnlich. Mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure erhitzt, liefert die erste Verbindung Kohlensäure, die zweite Kohlenoxyd. Dieselben Producte entstehen neben Chlormethyl und Anilinchlorhydrat beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 220°.

Nach Willgerodt (3) reagiren *α-Dinitrochlorbenzol* und *α-Dinitrophenylimid* auch nach Zusatz von Magnesia usta bei 200° nicht auf einander.

O. Fischer (4) erhielt *Monobenzoyldimethylanilin* (5) durch 6- bis 8stündiges Erwärmen von *Dimethylanilin, Benzoësäure* und *Phosphorsäureanhydrid* im geschlossenen Rohr auf 180° bis 200°. Das Reactionsproduct wird mit Aether ausgezogen und dieses successive mit Kalilauge und mit Salzsäure durchschüttelt. Beim Verdunsten hinterbleibt nun ein bei 330 bis 335° siedendes, nach Wochen erstarrendes Oel. Aus Petroleumäther krystallisirt das so dargestellte Benzoyldimethylanilin in weifsen, zu Rosetten vereinigten Nadeln; es löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, bildet mit rauchender Salpetersäure ein bei 142° schmelzendes, in Eisessig leicht lösliches *Dinitroderivat*, welches in Warzen krystallisirt, und mit Brom ein in Nadeln krystallisirendes *Bromid*.

Nach Demselben (6) krystallisirt *Dimethylanilinphtaleïn* (7), welches sich auch in Alkohol und Aether löst, aus Holzgeist in körnigen Aggregaten. Das *Pikrat* $C_{24}H_{26}N_2O_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH$

(1) Ber. 1877, 408 (Corresp.). — (2) Ber. 1877, 1235 (Corresp.). — (3) Ber. 1877, 1689. — (4) Ber. 1877, 958. — (5) Michler und Dupertuis, JB. f. 1876, 496. — (6) Ber. 1877, 952. — (7) JB. f. 1876, 696.

ist ein hellgelber Niederschlag, das *Platindoppelsalz* fast farblos. Die übrigen *Salze* färben sich an der Luft grün. — *Dimethylanilinphtaleïn* wird bei 200° von Kalihydrat kaum angegriffen; bei höherer Temperatur wird es dadurch in *Phtalsäure* und *Dimethylanilin* zerlegt. Auch wenn das Phtaleïn auf dem Wasserbad mit concentrirter Salpetersäure eingedampft wird, bildet sich Phtalsäure. — *Hexanitrodimethylanilinphtaleïn* $C_{24}H_{18}N_8O_{14}$ wurde durch Digestion von Phtaleïnchlorhydrat mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad erhalten. Beim Eingiefsen der Flüssigkeit in Wasser scheidet es sich in Flocken aus, die am zweckmäfsigsten aus Eisessig umkrystallisirt werden und die sich leicht in Aceton, weniger leicht in Alkohol, Aether, Holzgeist, Chloroform, gar nicht in Wasser lösen. In concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure ist der Hexanitrokörper leicht und mit rothbrauner Farbe löslich. Aus Eisessig krystallisirt er in gelben kleinen Krystallen, die bei 190 bis 193° schmelzen und beim raschen Erhitzen verpuffen. — Bromproducte des Phtaleïns konnten in reinem Zustand nicht dargestellt werden.

Derselbe (1) stellte durch Erhitzen von *Metamonobromdimethylanilin* (vgl. diesen Bericht S. 467) mit *Phtalsäurechlorid* das *Monobromdimethylphtaleïnchlorhydrat* dar. Aus Alkohol und aus Chloroform krystallisirt es in federförmig vereinigten stahlblauen Nädelchen von der Zusammensetzung $C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2$, HCl. In Alkohol, Holzgeist, Chloroform, Eisessig ist der Farbstoff leicht, in Wasser schwer löslich. Aus der Lösung in concentrirter Salzsäure fällt auf Zusatz von Wasser das schmutziggrüne Salz $C_{24}H_{22}N_2O_2Br_2 + 2\,HCl$ aus. Die Lösungen sind blau bis blauviolett. Das *Chloroplatinat* ist ein blaues, krystallinisches Pulver; die freie Base, blauviolett gefärbt, löst sich in Alkohol und Aether und giebt ein grünes *Pikrat*. — Trägt man in ein Gemisch von *Bittermandelöl* (20 bis 30 g) und der drei- bis vierfachen Menge *Dimethylanilin*, welches zugleich als Verdünnungsmittel dient, unter Abkühlung nach und nach

(1) Ber. 1877, 1623.

Chlorzink, bis ein dicker Brei entsteht, giebt man nach einiger Zeit das gleiche Volumen Wasser zu und kocht am Rückflufskühler, so kann der alkalisch gemachten Reactionsmasse durch Aether neben unveränderten Materialien, die durch Destillation mit Wasserdampf entfernt werden, eine aus Alkohol in weifsen, rundlichen Krystallen anschiefsende *Basis* $C_{23}H_{26}N_2$ entzogen werden. Dieselbe schmilzt bei 92 bis 93° und besteht aus mikroskopischen, concentrisch gruppirten Nadeln, die sich an der Luft blaugrün färben. Das *Pikrat* $C_{23}H_{26}N_2 + 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$, in alkoholischer Lösung dargestellt, krystallisirt in gelben Nädelchen; das *Chloroplatinat* $C_{23}H_{26}N_2$, 2 HCl, $PtCl_4$ bildet einen weifsen, an der Luft schmutziggrün werdenden Niederschlag. Die übrigen *Salze* oxydiren sich, besonders in alkoholischer Lösung, rasch zu blaugrünen Farbstoffen. — *Furfurol* und *Dimethylanilin* geben auf ähnliche Weise eine aus Alkohol gut krystallisirende etwas gefärbte Basis, die, durch Umkrystallisiren aus Ligroïn rein weifs erhalten, bei circa 70° schmilzt. Ihre Salze oxydiren sich zu rothen Farbstoffen.

Derselbe (1) stellte *Dimethylanilinsalicein* dar durch Erwärmen von *Dimethylanilin* mit *Salicylsäurechlorid*. Die lebhafte Reaction, die unter Entweichen von Chlorwasserstoff stattfindet, wird durch Zusatz sehr geringer Quantitäten Zinkstaub befördert. Die erkaltete halbfeste tiefgrüne Masse wird mit Wasser ausgekocht, bis sie bei dem Erkalten zu einem gelben spröden Harze erstarrt. Nun löst man die Substanz in alkoholischer Salzsäure und läfst diese Lösung in einen grofsen Ueberschufs von Wasser tropfen; hierdurch scheidet sich der Farbstoff in dunkelgrünen Flocken ab. Zur Reinigung wird er in Chloroform gelöst und mit Aether wieder ausgefällt. Bei 110° getrocknet hat er die Formel $C_{30}H_{33}N_2ClO_4$ oder $C_{30}H_{35}N_2ClO_6$; fast unlöslich in Wasser und Aether, wird er von Alkohol, Holzgeist, Chloroform und Eisessig mit blaugrüner Farbe aufgenommen. Seine Eigenschaften als Farbstoff erinnern an die des

(1) Ber. 1877, 954.

Methylgrüns. Das Saliceïn löst sich in Alkalien mit blauer, bald mifstönig werdender, in conc. Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure mit gelbrother Farbe. Das *Chloroplatinat*, in alkoholischer Lösung erhalten, ist ein blaugrüner Niederschlag der Formel $2(C_{26}H_{30}N_2O_4HCl) + PtCl_4$. Mit überschüssigem Platinchlorid entsteht ein dunkel gelbgrünes Salz annähernd der Formel $C_{26}H_{30}N_2O_4$, $2HCl + PtCl_4$. Das *Acetat* besteht aus blaugrünen Flocken, die durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Aether gereinigt werden; aus Chloroform krystallisirt es in kleinen, büschelförmig gruppirten Nadeln, die an der Luft schnell verharzen. Das *Sulfat* ist gelbgrün, ebenso das *Nitrat*, das *Oxalat* blaugrün. Durch Zinkstaub und Essigsäure wird das Saliceïn leicht reducirt, durch schmelzendes Kali wird es in seine Componenten zerlegt, mit Brom giebt es ein farbloses *Brom*derivat, mit rauchender Salpetersäure eine hellgelbe *Nitro-*, mit Essigsäureanhydrid eine gleichfalls hellgelbe *Acetyl*verbindung.

Ueber die Arbeit von W. Michler und A. Gradmann (1) betreffend die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf *Diäthylanilin* wurde schon früher (2) berichtet.

G. Neuhöffer und G. Schultz (3) erhielten *Dianilidomonochlorchinon* $C_{18}H_{13}N_2ClO_2$ durch Erwärmen gleicher Theile von *Trichlorchinon* und *Anilin* in alkoholischer Lösung in Gestalt dunkelbrauner, metallisch glänzender Blättchen. Aehnliche Substanzen entstehen beim Behandeln von *Trichlorchinon* mit *Toluidin* (1,2 und 1,4), *Bromanilin* (1,4), *Nitranilin* (1,3), *Benzidin*, *Diphenylin*, *Nitroamidodiphenyl* und *Naphtylamin*. — *Trichlorchinon* und *Trichlorphenol* stellten Sie dar, indem Sie ein Gemisch von Phenol (200 g), chlorsaurem Kalium (800 g), Wasser (9 l) und roher Salzsäure (5 l) einige Tage sich selbst überliefsen und die abgeschiedenen öldurchtränkten Krystallkrusten nach der von Gräbe (4) angegebenen Methode verarbeiteten. Durch Behandeln mit Eisessig läfst sich das leicht lösliche *Trichlorhydrochinon* von dem schwer löslichen *Tetrachlorhydrochinon*

(1) N. Arch. ph. nat. 58, 232. — (2) JB. f. 1876, 496. — (3) Ber. 1877, 1792. — (4) JB. f. 1867, 649.

trennen. — Für die aus Aminen und Chinonen entstehenden Verbindungen schlägt G. Schultz (1) den Namen *Chinonamine* vor.

O. Cech (2) hat *Chloraltoluidid* $C_9H_9Cl_2NO$ erhalten durch Einwirkung von *Paratoluidin* auf *Chloralcyanidcyanat* (3). Es löst sich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser; aus Aether krystallisirt es in atlasglänzenden Schuppen, welche bei 153° schmelzen und unzersetzt in langen Nadeln krystallisiren. In heifsen Säuren ist das Toluidid ohne sich zu zersetzen löslich; durch Kochen mit Alkalien wird es unter Bildung von Isonitril zerlegt. Es bildet sich auch direct aus *Chloralhydrat* und *Paratoluidinchlorhydrat* bei Anwesenheit von Kaliumcyanid. — *Aethylamidodichloraldehyd* krystallisirt in körnigen gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 45°; es ist sublimirbar und in Aether und Alkohol löslich; beim Kochen mit Wasser, Säuren und Alkalien zersetzt es sich. — *Chloralanilid* (4) zersetzt sich beim Erhitzen mit Anilin unter Bildung von *Isocyanphenyl*.

R. Nietzky (5) stellte aus *Orthoamidoazotoluol* (vgl. weiter unten) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure *Paradiamidotoluol* dar. Er übersättigt die Reductionsflüssigkeit schliefslich mit Alkali und zieht die Base mit Aether aus. Dieselbe krystallisirt aus Benzol in farblosen rosettenartig gruppirten Tafeln vom Schmelzpunkt 64° und siedet bei 273 bis 274°. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwierig in kaltem Benzol. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft unter Abscheidung einer braunen amorphen Substanz schnell roth. Die *Salze* krystallisiren gut; das *Chlorhydrat* $C_7H_{10}N_2(HCl)_2$, in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich, bildet feine, perlmutterglänzende Blättchen. — Zur vollständigen Reinigung der Base ist es überdiefs nothwendig, dieselbe in ihre *Acetverbindung* $C_7H_6(NHC_2H_3O)_2$ überzuführen, welche aus Alkohol in grofsen Prismen krystallisirt. Wird die mehrmals umkrystallisirte Acet-

(1) Ber. 1877, 1791. — (2) Ber. 1877, 712 (Corresp.), 878; Bull. soc. chim. [2] 28, 111 (Corresp.). — (3) JB. f. 1875, 472. — (4) JB. f. 1876, 477, 713. — (5) Ber. 1877, 832, 1157.

verbindung bei 150° durch Salzsäure zersetzt, so erhält man Paradiamidobenzol vollständig frei von Orthotoluidin, was sich durch sein Verhalten gegen Oxydationsmittel erkennen läfst. Geringe Quantitäten von Orthotoluidin (1 Thl. in 10000 Thl. Wasser) geben nach Zusatz von Paradiamidotoluol mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung; die Basen allein und die anderen Toluidine zeigen diese Reaction nicht. — Durch Oxydation der schwefelsauren Lösung von *Paradiamidotoluol* mit Braunstein, Kaliumdichromat oder Eisenoxydsalzen geht *Toluchinon* $C_7H_6O_2$ in Form gelber, bald erstarrender Oeltropfen mit Wasserdämpfen über. Auch aus *Amidoazotoluol* wird auf diese Weise, doch weniger glatt, das Chinon erhalten. Letzteres bildet leicht flüchtige goldgelbe, chinonartig riechende, in heifsem Wasser, in Alkohol und in Aether lösliche Blättchen. Es schmilzt bei 67°. Seine goldgelbe wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkalien braun. — *Hydrotoluchinon* $C_7H_8O_2$, durch schweflige Säure aus dem Chinon erhalten, krystallisirt aus Benzol in breiten farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 124°; es sublimirt theilweise unzersetzt, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und wird durch Oxydation, unter vorübergehender Bildung eines *Toluchinhydrons,* leicht in das Chinon zurückverwandelt. Das Chinhydron, einer wässerigen Lösung äquivalenter Mengen Chinon und Hydrochinon durch Aether entzogen, bildet feine, schwarze, bei 52° schmelzende Nadeln, welche im durchfallenden Licht violett, im reflectirten metallisch schimmernd gelb aussehen. Seine wässerige Lösung ist braungelb, die ätherische hellgelb gefärbt.

Nach A. L. Thomsen (1) wirkt *Chlormethyl* auf *Paratoluidin,* welches an einem mit Wasserdampf gespeisten Rückflufskühler siedet, unter Bildung von *Monomethyl-* und *Dimethylparatoluidin* ein und zwar werden vom angegriffenen Toluidin 3,5 Thl. in erstere, 1 Thl. in letztere Verbindung verwandelt. Der durch Schwefelsäure von Toluidin befreite ätherische Aus-

(1) Ber. 1877, 1582.

zug des Rohproductes hinterläfst beim Verdunsten ein Oel, welches sich mit Essigsäureanhydrid stark erwärmt. Durch wiederholte Destillation wurde *Acetomonomethylparatoluidin* gewonnen, welches bei 83° schmilzt, bei 283° siedet, farblose Krystalle bildet und sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nur schwer löst. Durch successives Verseifen mit Salzsäure und mit Natronlauge erhält man daraus *Monomethylparatoluidin* als farbloses, aromatisch riechendes Oel vom Siedepunkt 208°. — *Nitrosomethylparatoluidin* schmilzt bei 54° und ist in Wasser nicht, in Alhohol und Aether leicht löslich. — *Dinitromethylparatoluidin*, durch Nitriren einer Lösung der Acetylverbindung in 15 Thl. Eisessig mit rauchender Salpetersäure erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellrothen, bei 129° schmelzenden Nadeln, die sich leicht und wie es scheint unverändert in Eisessig und in heifser Salzsäure lösen. — Aus *Paratoluidin* und *Jodmethyl* wurde *Trimethylparatolylammoniumjodür*, aus diesem das *Chloroplatinat* und die *Hydroxyl*verbindung und durch Destillation aus letzterer *Dimethylparatoluidin* dargestellt. Dasselbe ist ein farbloses aromatisches Oel vom Siedepunkt 208°. Das auf ähnliche Weise erhaltene *Dimethylorthotoluidin* siedet bei 183° (1). — *Trimethylorthotolylammoniumjodür* besteht aus grofsen Nadeln, die sich an der Luft purpurn färben.

E. Wroblewsky (2) stellte aus *Nitroacetxylidin* vom Schmelzpunkt 180° (3) durch Zersetzen mit conc. Schwefelsäure *Nitroxylidin* vom Schmelzpunkt 76° dar (Hofmann fand den Schmelzpunkt 69°), aus diesem ein bei 67° schmelzendes, bei 255° siedendes *Nitroxylol*, welches aus Alkohol in grofsen flachen Nadeln krystallisirt, und hieraus ein neues, bei 20° noch flüssiges *Xylidin*, das bei 220 bis 221° (Thermometer im Dampf) siedet und das spec. Gew. 0,9935 besitzt. Das *Chlorhydrat* bildet lange farblose, glänzende Nadeln, das *Nitrat* lange weifse Nadeln mit Perlmutterglanz; das *Sulfat* hat die Zusammensetzung $(C_8H_9NH_2)_2H_2SO_4 + H_2O$. Die in Nadeln krystallisirende *Acetylverbindung* $C_8H_9NH(C_2H_3O)$ schmilzt bei 144°.

(1) JB. f. 1872, 628. — (2) Ber. 1877, 1248. — (3) JB. f. 1876, 707.

Nach G. vom Rath (1) krystallisirt *unterschwefligsaures Phenylacediamin* (2) $(C_8H_{10}N_2)_2S_2O_3H_2$ monosymmetrisch, a : b : c = 0,6523 : 1 : 0,2978. $\beta = 80^0 5'$. Beobachtete Formen (110) ∞P, (001) 0P, (011) P∞. (110) : (1$\bar{1}$0) 65°27'; (110) : (001) 81°40'; (011) : (001) 16°35'.

Zwischen A. Ladenburg und O. Struve (3) und A. Ladenburg (4) einerseits und V. Meyer (5) andererseits haben eingehende Erörterungen stattgefunden über das Verhalten von *Triäthylbenzylammoniumjodür* $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$ und von *Benzyltriäthylammoniumjodür* $N(C_2H_5)_3C_7H_7 + C_2H_5J$ gegen Jodwasserstoffsäure. Während die Ersteren angeben, dafs bei Verwendung noch nicht eingeengter Lösungen, aus denen überdiefs reine Platinsalze gewonnen werden konnten, beim Destilliren mit Jodwasserstoffsäure nur diejenigen von Triäthylbenzylammoniumjodür *Jodbenzyl* und *Triäthylamin* liefern und dafs die aus solchen Lösungen gewonnenen Krystalle in Folge einer Umlagerung aus Benzyltriäthylammoniumjodür bestehen, hat V. Meyer gefunden, dafs Lösungen, welche nicht eingeengt worden waren und die man durch öfteres Schütteln mit Aether und Thierkohle gereinigt hatte, bei der Destillation mit Jodwasserstoffsäure sich nicht zersetzen, dafs dagegen die Lösungen von beiden Jodüren, die längere Zeit mit Jodwasserstoffsäure gestanden, bei der Destillation Jodbenzyl liefern. — *Triäthylbenzylammoniumjodür*, aus Triäthylamin und Jodbenzyl oder aus dem ähnlich dargestellten Chlorid durch Silberoxyd und Jodwasserstoffsäure erhalten, krystallisirt in grofsen schönen weifsen Krystallen (Meyer) und gleicht vollständig dem Benzyltriäthylammoniumjodür, welches am zweckmäfsigsten aus *Benzyldiäthylamin* und Jodäthyl durch Erhitzen mit Wasser dargestellt wird; beim Behandeln von *Benzylamin* mit *Jodäthyl* bei 130° wird es neben den Jodüren von *Benzyldiäthylamin* (Siedepunkt 209°, Ladenburg und Struve) und *Benzyläthylamin* (Siedepunkt

(1) Zeitschr. Kryst. **1**, 222. — (2) JB. f. 1875, 669. — (3) Ber. 1877, 43. — (4) Ber. 1877, 561, 1152, 1684. — (5) Ber. 1877, 309, 964, 978 (Corresp.), 1291.

190 bis 200°) erhalten. *Diäthylbenzylamin* stellt Meyer durch Erhitzen gleicher Moleküle *Diäthylamin* und *Chlorbenzyl* im Wasserbad dar; nach Ihm siedet es bei 211 bis 212° (corr.) — Die *Pikrate* beider Ammoniumverbindungen sind einander sehr ähnlich und bestehen aus gelben, unter 100° schmelzenden Prismen; beide Jodüre liefern dasselbe *Perjodid* $N(C_2H_5)_3C_7H_7J$, welches sich, aufser bei directer Vereinigung, auch beim Kochen der Lösungen der Jodüre mit Jodwasserstoffsäure bildet und welches in schwarzblauen, metallisch glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 87° krystallisirt. — Die *Chloroplatinate* sind nach Ladenburg und O. Struve nicht identisch; das von Triäthylbenzylammoniumchlorid bildet zu Büscheln vereinigte Prismen, oder gut ausgebildete, anscheinend monokline Krystalle; das Chloroplatinat von Benzyltriäthylammoniumchlorid dagegen besteht aus wahrscheinlich rhombischen Tafeln, die beim Aufbewahren und beim Umkrystallisiren in das erste Chloroplatinat übergehen. Nach Ladenburg verwandelt sich also Triäthylbenzylammoniumjodür beim Einengen seiner Lösungen in Benzyltriäthylammoniumjodür, umgekehrt geht das dem letzteren entsprechende Chloroplatinat in das dem ersteren correspondirende über. — Auf die Details der ausgedehnten Versuche, welche zu einem endgültigen Resultat nicht geführt haben, mufs verwiesen werden.

Nach May (1) bilden sich reichliche Mengen von *Carbodiphenylimid* beim Kochen einer Lösung von *Thiocarbanilid* in absolutem Alkohol mit Quecksilberoxyd.

B. Gnehm und G. Wyfs (2) erhielten durch Nitriren mit gewöhnlicher Salpetersäure aus *Diphenylamin* (in 40 Thl. Eisessig gelöst), *Methyldiphenylamin* (in 10 bis 15 Thl. Eisessig) und aus *Nitrosodiphenylamin* (in 10 Thl. Eisessig) *Tetranitrodiphenylamin*. Die Nitrosoverbindung eignet sich am besten zum Ausgangsmaterial. Die Salpetersäure wird nach und nach zu den heifs gehaltenen Lösungen gefügt, die man nach beendigter Reaction in viel Wasser giefst, wodurch die Nitroverbindung in gelben Flocken sich ausscheidet. Mehrmals aus verdünnter Natronlauge, worin es sich mit rother Farbe löst und dann aus

(1) Ber. 1877, 1234 (Corresp.). — (2) Ber. 1877, 1276 (Corresp.), 1818.

Eisessig umkrystallisirt, bildet das Tetranitrodiphenylamin gelbe durchsichtige Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 192°, die an der Luft erhitzt ohne Explosion verbrennen und sich in Alkohol, Aether und Benzol lösen; diese Lösungen färben ohne Anwendung von Beize gelb. Aus Alkalien krystallisirt es mit braunrother Farbe; diese schlägt beim Waschen der Krystalle mit Alkohol oder Wasser in eine gelbe um. *Acetyl-* und *Bromderivate* konnten nicht erhalten werden. — Durch Zink und Salzsäure erhält man aus der Nitroverbindung eine feste weiſse, an der Luft sehr schnell sich violett bis blauviolett färbende *Base*, deren *Sulfat* und *Zinndoppelsalz* dieselbe Eigenschaft haben. Die wässerige Lösung des *Chlorhydrats* liefert mit *Metallsalzen* anfangs gewöhnlich violette Färbungen, dann dunkle, meist braune oder braunrothe Niederschläge. Der durch *Jodlösung* hervorgerufene Niederschlag färbt sich an der Luft blau; mit *salpetrigsaurem Natron* entsteht eine zuerst blaue Lösung, welche Seide färbt. Durch *Ammoniak* erhält man einen farblosen Niederschlag, der bald blau wird und sich nun wieder löst. Die blaue Lösung färbt Seide und Wolle blau; verdünnte Säuren verändern weder die Lösung noch die gefärbte Faser; concentrirte verwandeln die Farbe in Braunroth. An der Luft wird die ammoniakalische Flüssigkeit allmählich schmutzig grün und aus ihr scheiden sich schwarze Flocken ab; beim raschen Verdunsten hinterläſst sie einen metallisch glänzenden Rückstand, der in Wasser sich zu einer blauen Flüssigkeit mit den angegebenen Eigenschaften löst. Beim Erwärmen derselben auf dem Wasserbad, schnell nach Zusatz von Natronhydrat, zersetzt sich der blaue Farbstoff in eine gelbe Substanz. — Neben den beschriebenen Nitroverbindungen entstehen noch andere *Nitrodiphenylamine* und schmierige Substanzen. Nimmt man das Nitriren des Diphenylamins in alkoholischer Lösung vor, so bildet sich eine über 200° schmelzende, in Alkohol und Eisessig lösliche Substanz. — Trägt man in eine heiſse Lösung von *Tetrabromdiphenylamin* 1 bis 2 Thl. gewöhnliche Salpetersäure ein, so entweichen salpetrige Säure und Brom und beim Erkalten krystallisirt ein Gemenge von Körpern, aus dem sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig *Dini-*

trotribromdiphenylamin in glänzenden gelben, bei 209 bis 210° schmelzenden Blättchen und Prismen gewinnen läfst. Dasselbe löst sich in Aether mit röthlich-gelber, in Benzol und Chloroform mit gelber Farbe; in Ligroïn ist es fast unlöslich; auf Platinblech erhitzt verbrennt es lebhaft unter Bildung gelber Dämpfe.

P. Austen (1) veröffentlicht Seine Versuche über *Nitrodiphenylamine* (2) ausführlicher.

Nach C. L. Jackson (3) schmilzt die von Ihm früher beschriebene Base $C_{18}H_{13}N$ (4), welche nach langem Stehen zu grofsen Prismen erstarrt, bei 46,5 bis 47,5°. Die Krystalle lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, nicht in Wasser; durch Salzsäure werden sie in ein gut krystallisirendes *Chlorhydrat* verwandelt, welches gegen 200° unter Zersetzung schmilzt und welches ein fächerförmige Krystallgruppen bildendes *Chloroplatinat* liefert. — Jackson bestätigt die Angaben von Anschütz und Schultz bezüglich der Einwirkung von *Natrium* auf *Parabromanilin* (5).

W. Michler und A. Gradmann (6) erhielten *Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid* $N(C_6H_5)(CH_3)_2(C_7H_7)Cl + H_2O$ durch directe Vereinigung von Dimethylanilin und Chlorbenzyl in der Kälte. Die nach einiger Zeit entstandene Krystallmasse wird nach mehrmaligem Waschen mit Aether aus Wasser wiederholt umkrystallisirt; die tafelförmigen Krystalle lösen sich leicht in Wasser und Alkohol und schmelzen bei 110° C. Das *Chloroplatinat* $[NC_{15}H_{18}Cl]_2PtCl_4$ ist ein hellgelb gefärbter pulveriger Niederschlag. Beim Erhitzen spaltet sich das Chlorid in Chlorbenzyl und Dimethylanilin; im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 220° bis 230° erwärmt verwandelt es sich in eine hornartige Masse, ein Gemenge von Chlorhydraten mehrerer Basen. Die eine derselben siedet gegen 335°, giebt ein öliges, nach und nach erstarrendes Chloroplatinat und ist entweder *Dimethylbenzylphenylamin* $N(CH_3)_2(C_6H_4 . C_7H_7)$, oder *Methylbenzyltoluylamin* $N(CH_3)(C_6H_4CH_3)(CH_2C_6H_5)$. Durch Silber-

(1) Sill. Am. J. [3] **13**, 279. — (2) JB. f. 1876, 708; f. 1874, 734. — (3) Ber. 1877, 960; Sill. Am. J. [3] **13**, 279. — (4) JB. f. 1875, 692; vgl. auch Carnelley, JB. f. 1876, 419. — (5) JB. f. 1876, 722. — (6) Ber. 1877, 1742 (Corresp.), 2078.

oxyd läfst sich aus dem *Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid* das Chlor nicht eliminiren; die freie Base erhält man durch successives Behandeln des Chlorids mit Silbersulfat und Barytlösung; dieselbe krystallisirt nicht, zieht Kohlensäure an, fällt aus Metalllösungen Oxydhydrate und zersetzt sich beim Erhitzen in *Benzylalkohol* und Dimethylanilin.

Nach A. Arzruni (1) krystallisirt *Triphenylamin* monosymmetrisch. [a : b : c = 0,9913 : 1 : 1,4119. β = 88°38′. Beobachtete Formen : (001) 0P, (110) ∞P, (111) —P, (Ī11) +P, (Ī01) + P∞, (010) ∞P∞]. Die Krystalle bilden meistens Zwillinge nach (001), sind verzerrt nach (001) (111) und zeigen keine Spaltbarkeit. (111) : (010) 51°16′, (111) : (110) 26°19′, (111) : (1Ī1) 54°34′, (Ī11) : (010) 50°38,5′, (Ī11) : (ĪĪĪ) 53°1′, (10Ī) : (11Ī) 39°21,5′, (110) : (001) 89°2′ berechnet. Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene.

H. Salkowski und C. Rudolph (2) stellten *Acetyläthenyltriamidobenzol* dar durch 10stündiges Erhitzen von Triamidobenzol mit der doppelten Menge Eisessig und Eindampfen des Reactionsproductes nach Zusatz von Wasser. Die Anhydrobase $C_6H_3(NH . C_2H_3O)(N_2H . C_2H_3) + 2 H_2O$ krystallisirt in prismatischen, zu Drusen vereinigten Krystallen, die bei 85 bis 90° schmelzen, bei 100° unter Verlust des Krystallwassers wieder fest werden und die sich in heifsem Wasser leicht, in kaltem sehr wenig lösen. Bei der Destillation verliert die wasserfreie Verbindung etwas Essigsäure; der Siedepunkt liegt über dem des Quecksilbers. Durch Salzsäure wird aus der Anhydrobase unter Abspaltung von Essigsäure *Aethenyltriamidobenzolchlorhydrat* gebildet, welches aus leicht löslichen, stark glänzenden, meist schwach röthlich gefärbten Krystallen besteht, die anscheinend triklin sind. Es hat die Formel $C_6H_3(NH_2)(N_2H . C_2H_3), 2 HCl + 1^1/_2 H_2O$ und verliert bei 100° das Wasser und einen Theil der Salzsäure (3). — *β-Dinitroacetanilid*, aus β-Di-

(1) Zeitschr. Kryst. **1**, 451. — (2) Ber. 1877, 1692; JB. f. 1872, 644. — (3) Ber. 1872, 928.

nitroanilin und Acetylchlorid erhalten, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 197° und liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ein dem Aethenyltriamidobenzolchlorhydrat ähnlich sehendes *salzsaures Salz*. — *Monacetylchrysanissäure* $C_6H_2(CO_2H)(NO_2)_2(NHC_2H_3O)$, durch Erhitzen von *Chrysanissäure* mit *Essigsäureanhydrid* erhalten, bildet farblose, seideglänzende Nadeln, die bei 270° unter Gasentwicklung schmelzen und die in Eisessig und Alkohol nur wenig löslich sind. Das *Chlorhydrat* ihres *Reductionsproductes* krystallisirt in farblosen, derben, schwer löslichen Prismen, die durch Wasser zersetzt werden. Die freie Base besteht aus farblosen, mikroskopischen, in Wasser unlöslichen Nadeln.

Nach A. Ladenburg (1) entsteht *Methenyltoluylendiamin* $C_7H_6N_2H . CH$, wenn man gleiche Theile von *Orthotoluylendiamin (Parametatoluylendiamin*, vom Schmelzp. 89° (2)) und *Ameisensäure* längere Zeit erhitzt und das Reactionsproduct destillirt. Die Base geht bei sehr hoher Temperatur über, erstarrt krystallinisch, schmilzt bei 98 bis 101° und konnte nicht rein erhalten werden. Das *Chlorhydrat* ist sehr leicht löslich, das *Chloroplatinat* $(C_8H_8N_2HCl)_2PtCl_4$ bildet, aus heifsem Wasser umkrystallisirt, gelbe Prismen. — *Methenylamidophenol* $C_6H_4{<}^{N}_{O}{>}CH$, durch Erhitzen von *Orthoamidophenol* mit *Ameisensäure* dargestellt, siedet bei 182,5° und erstarrt, durch Kaliumcarbonat von Ameisensäure befreit, zu wasserhellen glänzenden Krystallen, die bei 30,5° schmelzen und die von der Formel verlangte Dampfdichte ergeben. Durch Luft und Wasser wird Methenylamidophenol nur sehr langsam angegriffen; durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird es unter Bildung von Orthoamidophenolchlorhydrat zersetzt. — *Orthoamidophenol* und *Oxalsäure* reagiren unter Bildung eines in Nadeln krystallisirenden Productes auf einander. — *Diphtalyltoluylendiamin* $C_{23}H_{14}N_2O_4$ erhielt Ladenburg durch längeres Erhitzen von

(1) Ber. 1877, 1123, 1260. — (2) JB. f. 1871, 715.

2 Thl. *Phtalsäureanhydrid* mit 1 Thl. *Orthotoluylendiamin*. Aus Eisessig krystallisirt es in gelblich gefärbten glänzenden Prismen, die über 270° schmelzen und welche weder saure noch alkalische Eigenschaften besitzen. In den meisten Lösungsmitteln ist der Körper, der nur zum geringsten Theil unzersetzt destillirbar ist, sehr schwer löslich. — *Dibenzyltoluylendiamin* $C_{21}H_{18}N_2$ = $C_7H_6(N{=}C_7H_6)_2$ bildet sich beim mehrstündigen Erhitzen von *Toluylendiamin* (1 Thl.) mit *Bittermandelöl* (2 Thl.) auf 180° und wird durch Ammoniak aus dem salzsauren Auszug des gepulverten Reactionsproductes als öliger, bald erstarrender Niederschlag gefällt, den man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Die Base krystallisirt in glänzenden Prismen, deren Schmelzpunkt zwischen 188 und 191° liegt und welche in Alkohol leicht, in Wasser fast nicht löslich sind. In verdünnten Säuren löst sich die Base nicht leicht; das *Chlorhydrat* ist in Alkohol löslicher als in Wasser; das in Salzsäure und Wasser fast unlösliche *Chloroplatinat* $(C_{21}H_{18}N_2HCl)_2PtCl_4$ läſst sich aus verdünntem heiſsem Alkohol umkrystallisiren. — Aus *Toluylendiamin* und *Salicylaldehyd* kann eine ähnliche Base dargestellt werden. — Ein blauer Farbstoff, *Toluidinblau*, scheidet sich als flockiger Niederschlag ab, wenn Lösungen von salzsaurem *Orthotoluidin* mit *Eisenchlorid* einige Zeit stehen. Derselbe ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich; von Salzsäure wird er grünlich gefärbt, concentrirte Schwefelsäure und Anilin nehmen ihn mit blauer Farbe auf. Ein Küpe lieſs sich mit ihm nicht erhalten; er ist nicht unzersetzt flüchtig. — Aus *Paratoluidin* und *Eisenchlorid* entstand eine ähnliche Substanz nicht. — Ladenburg hat zwei Substanzen erhalten von der empirischen Formel des *Formorthotoluidids*. Die eine entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Toluidin, in gröſserer Menge, wenn das Erhitzen nur bis zum Aufhören der Gasentwicklung fortgesetzt und das Product mit Alkohol, Aether und verdünnter Salzsäure gewaschen wird. Der danach bleibende Rückstand liefert beim Umkrystallisiren aus Eisessig verfilzte, bei 211° schmelzende Nadeln von *Isoformorthotoluidid*. Das isomere wirkliche *Formorthotoluidid*

oder *Formopseudotoluidid* bildet sich beim Erhitzen gleicher Moleküle Toluidin und Ameisensäure. Es siedet bei 288°, schmilzt bei 56,5 bis 57,5° und krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten Tafeln. Durch verdünnte heifse *Schwefelsäure* wird es in seine Componenten zerlegt; die Isoverbindung wird von derselben bei 150° noch nicht angegriffen. — Durch *Eisenchlorid* wird Isoformotoluid nicht verändert, Formopseudotoluid verhält sich diesem Reagens gegenüber wie Toluidin. Mit *Phosphorsäureanhydrid* erwärmt, liefert das Pseudotoluid Orthotoluidin, welches neben Kohlenoxyd, Kohlensäure und *Methenyldiorthotolyldiamin* $C_{15}H_{16}N_2$ auch beim Erhitzen des Pseudotoluids am Rückflufskühler oder im geschlossenen Rohr entsteht. Die Methenylverbindung, welche erst über 300° siedet, bildet nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle und aus Toluol farblose glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 153°, die in heifsem Alkohol schwer, in heifsem Toluol leicht löslich sind. Sie löst sich in heifser Salzsäure, giebt bei der Oxydation *Toluchinon* und in Schwefelkohlenstoff gelöst mit Brom ein in Alkohol schwer lösliches und sich damit zersetzendes *Bromid* $C_{15}H_{16}N_2Br_2$, das aus Eisessig in gelben Prismen krystallisirt. Durch *Eisenchlorid* wird Methenylditolyldiamin in der Kälte nur sehr langsam angegriffen; es entsteht auch, wenn man toluidinhaltiges *Formorthotoluidid* mit *Phosphorchlorür* behandelt. — Aus *Orthotoluidin*, *Eisessig* und *Phosphorchlorür* hat Ladenburg *Aethenyldiorthotoluyldiamin* in farblosen Nadeln erhalten, die bei 140,5° schmelzen und sich in verdünnter Salzsäure leicht lösen. — Aus *Orthoamidoäthylbenzolchlorhydrat* entsteht bei Oxydation mit *Eisenchlorid* ein violettes, in Anilin mit blauer Farbe lösliches Pulver. *Indol* liefert bei derselben Behandlung ein graugrünes, nicht flüchtiges Pulver, welches von Anilin mit brauner Farbe aufgenommen wird.

Nach H. Hübner und F. Boyes (1) giebt das aus Xylol

(1) Ber. 1877, 1710.

vom Siedep. 138 bis 140° gewonnene *Xylidin* eine in Nadeln krystallisirende, bei 192° schmelzende Benzoylverbindung, *α-Benzoylxylidin* $C_6H_3(CH_3)_2(NHCOC_6H_5)$ und diese ein in gelben Nadeln krystallisirendes *Nitro-α-Benzoylxylidin* $C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2(NHC_7H_5O)$, welches bei 184,5° schmilzt und bei der Reduction mit Zinn und Eisessig das Acetat des *α-Anhydrodiamidobenzoylxylols* liefert. Die freie Base $C_6H_2(CH_3)_2\langle{}^{N}_{NH}\rangle C$. C_6H_5 + H_2O krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 195°, läfst sich nicht benzoyliren und liefert gut krystallisirende Salze. — *β-Benzoylxylidin* schmilzt bei 140°, die *Nitroverbindung* desselben bei 178°; dem *Chlorid* der entsprechenden Anhydrobase kommt die Formel $C_6H_2(CH_3)_2{}^{N}_{NH}C$. C_6H_5HCl, $3H_2O$ zu. — Aus *Benzmesidin* (Schmelzp. 204°) erhielten H. Hübner und E. v. Schack (1) *Mononitrobenzmesidin* (Schmelzp. 168,5°) neben *Trinitrobenzmesidin*, welches gegen 300° schmilzt. Aus *Nitromesidin* (Schmelzp. 75°) und *Metanitrobenzoylchlorid* liefs sich *Metanitrobenzmesidin* $C_6(CH_3)_3H_2(NHCOC_6H_4NO_2)$ darstellen (Schmelzp. 205°) und hieraus durch Nitriren *Metanitrobenzdinitromesidin* (Schmelzp. 307°) und *Metanitrobenzmononitromesidin* (Schmelzp. 207°), welches durch Salzsäure bei 150° in seine Componenten zerspalten wird. — *Metanitrobenzparatoluidid* (Schmelzp. 162°) giebt eine bei 188,5° schmelzende Nitroverbindung, die sich leicht in *Nitrotoluidin* vom Schmelzp. 114 bis 115° und Metanitrobenzoësäure überführen läfst und die eine bei 228° schmelzende *Anhydrobase* $C_6H_3(CH_3)\langle{}^{N}_{NH}\rangle C$. $C_6H_4NH_2$ + H_2O liefert. — *Anhydrotoluyldiamidobenzol* $C_6H_4{}^{NH}_{N}C$. $C_6H_4CH_3$ (Schmelzp. 268°) wurde von H. Hübner und L. Hanemann (2) aus *Orthodiamidobenzol* und *Paratoluylchlorid* neben *Ditoluyldiamid* oder aus *Orthonitranilin* und *Paratoluylchlorid* erhalten und liefs sich zu einer in farblosen Nadeln

(1) Ber. 1877, 1711. — (2) Ber. 1877, 1712.

krystallisirenden *Säure* $C_6H_4{}^{NH}_{N}C \cdot C_6H_4COOH$ oxydiren, die durch Kohlensäure- und Wasseraustritt in eine eigenthümliche Base übergeht. — H. Hübner und O. Plate (1) untersuchten *Anhydrotoluyldiamidotoluol* und H. Hübner und W. Fricke (2) das *Anhydrotoluyldiamidoxylol* (Schmelzp. 217°).

Nach H. Hübner und A. Pichler (3) entsteht neben *Amylanhydrobenzoyldiamidobenzoljodhydrat* (4) *Jodamylanhydrobenzoyldiamidoamylbenzoljodid* $C_{13}H_9N_2(C_5H_{11}) + C_5H_{11}J + J_2$, welches aus Alkohol oder Eisessig in braunen, bei 111 bis 112° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Durch Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Bleihydroxyd auf dem Wasserbade erhält man eine *Verbindung* $C_{13}H_9N_2(C_5H_{11}) + C_5H_{11}J$; bei längerer Einwirkung von Bleihydroxyd entsteht eine jodfreie Base, die aus Alkohol in Blättern vom Schmelzp. 90 bis 91°, aus Wasser in bei 164° schmelzenden Prismen und Nadeln krystallisirt. Das *Nitrat* bildet grofse Tafeln oder Prismen, welche sich in Wasser leicht lösen; beim Eindampfen der Lösung scheidet sich das Nitrat als langsam erstarrendes Oel ab. — Eine schwarze, grünlich schillernde Verbindung *Amylanhydrobenzoyldiamidobenzoltetrajodid* $C_6H_4\langle{}^{N}_{N(C_5H_{11})}\rangle C \cdot C_6H_5 + 4J$ entsteht, wenn bei der Darstellung der zuerst besprochenen Verbindung Jod zugefügt wird. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in grofsen dünnen Tafeln. *Jodäthylanhydrobenzoyldiamidoäthylbenzoldijodid* $C_6H_4\langle{}^{N}_{N(C_2H_5)}\rangle C \cdot C_6H_5 + C_2H_5J + J_2$ krystallisirt in hellrothbraunen Blättern vom Schmelzp. 154 bis 155°.

A. Bernthsen (5) stellte *Benzenylisodiphenylamidin* (6) $C_6H_5C(NH)[N(C_6H_5)_2]$ dar durch mehrtägiges Erhitzen von *Diphenylaminchlorhydrat* und *Benzonitril* auf 200°. Das Amidin löst sich sehr leicht und mit basischer Reaction in Alkohol, bildet dicke glänzende Tafeln oder Prismen vom Schmelzpunkt

(1) Ber. 1877, 1712. — (2) Ber. 1877, 1718. — (3) Ber. 1877, 1720. — (4) JB. f. 1876, 709. — (5) Ber. 1877, 1235. — (6) JB. f. 1876, 711.

111,5 bis 112° und giebt ein in Wasser sehr leicht lösliches *Chlorhydrat*. Durch Schwefelwasserstoff wird die Base in *Benzothiamid* und Diphenylamin oder in *Benzodiphenylthiamid* und Ammoniak gespalten. — Geht die Reaction zwischen Benzonitril und Diphenylaminchlorhydrat bei höherer Temperatur als der angegebenen vor sich, so entsteht ein neutraler Körper $C_{19}H_{13}N$ vom Schmelzp. 182 bis 183°, der in gelblichen, schnell undurchsichtig werdenden Prismen oder Tafeln krystallisirt, die oft Parallelverwachsungen zeigen.

R. S. Dale und C. Schorlemmer (1) erhielten *Rosanilin* oder, bei längerer Dauer des Versuches, *Leukanilin* durch mehrtägige Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bei 150° oder 20stündige von wässerigem Ammoniak bei 120° auf *Aurin*; schneller vollzieht sich die Reaction, unter Bildung von Rosanilin, bei 180°. Nach Ihnen sind *Rosolsäure* und Aurin identisch; letzteres läfst sich leicht rein darstellen, wenn Oxalsäure nach und nach zu einem auf dem Wasserbad erwärmten Gemisch von Phenol und Schwefelsäure gegeben wird, indem man stets das Ende der Gasentwicklung abwartet und schliefslich die Reaction unterbricht, wenn noch viel freies Phenol vorhanden.

Diazo- und Azoverbindungen.

Caro und Schraube (2) stellten *Phenylazophenylenazophenylenoxydhydrat* $C_6H_5N_2C_6H_4N_2C_6H_4OH$ aus *Diazoazobenzol* und *Phenolkalium* dar. Durch nascirenden Wasserstoff wird die neue Verbindung in Anilin, Paramidobenzol und Paramidophenol zerlegt. *Diazoazobenzol* $C_6H_5N_2C_6H_4N_2OH$ verhält sich ähnlich wie Diazo*benzol* selbst; mit Alkohol giebt es Azobenzol, mit Anilin einen neuen Amidoazokörper, der wiederum die Bildung einer Diazoverbindung zuläfst.

(1) Ber. 1877, 1016, 1123. — (2) Ber. 1877, 2230 (Corresp.).

Nach N. O. Witt (1) wirken *Anilin* und *Diphenylnitrosamin* (2) bei heftiger Reaction auf einander ein unter Bildung von Wasser, *Diazoamidobenzol*, *Amidoazobenzol*, *Diphenylamin* und einem in Alkohol schwer löslichen *Körper*, welcher die Formel $C_{36}H_{29}N_5$ besitzt, aus Anilin in rubinrothen, platten, stark glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 236° krystallisirt und welcher am Besten nach folgender Vorschrift sich darstellen läfst. 10 g Nitrosamin, 10 g Anilinchlorhydrat und 200 g trockenes Anilin werden $1^1/_2$ Stunden auf 120 bis 125° erhitzt; zu dem auf 60° erkalteten Product setzt man das gleiche Volumen Alkohol und krystallisirt die ausgeschiedenen, mit Alkohol gewaschenen und dann getrockneten Krystalle aus der zehnfachen Menge Anilin um. Der neue Körper ist wohl eine *Triazoverbindung* folgender Constitution :

$$(C_6H_5)_2N-N(C_6H_4N=N-C_6H_5)-N(C_6H_5)_2.$$

Er löst sich in conc. Schwefelsäure mit violetter Färbung; mit Salzsäure erwärmt wird er, ohne sich zu lösen, dunkelviolett. Er entsteht auch, wenn 10 g *Amidoazobenzol*, 10 g *Diphenylamin*, 10 g *Anilinchlorhydrat* und 200 g Anilin wie eben angegeben behandelt werden. Salzsaures Amidoazobenzol und Anilin geben nur Spuren desselben. — 1 Thl. *Diphenylnitrosamin* und 4 Thl. *Paratoluidin* bilden, auf 100° erhitzt, *Paradiazoamidotoluol* neben *Diphenylamin*. Dasselbe wird erhalten, wenn das mit Essigsäure gewaschene Reactionsproduct aus trockenem Ligroïn umkrystallisirt wird. In alkoholischer Lösung mit *Phenylendiamin* behandelt giebt es keine Farbenänderung (Unterschied von den Diazokörpern), auf Zusatz von Essigsäure bildet sich ein die Lösung tief orangeroth färbendes *Chrysoïdin*. — Eine fast quantitative Ausbeute an *Amidoazobenzol* erzielt man, wenn man gleiche Moleküle *Diphenylnitrosamin* und *salzsaures Anilin*, im doppelten Gewichte Anilin gelöst, mehrere Stunden stehen läfst und dann gelinde erwärmt.

(1) Ber. 1877, 1309. — (2) JB. f. 1875, 682.

A. W. Hofmann (1), O. N. Witt (2) und, wie aus den Arbeiten derselben hervorgeht, auch Caro und Griefs haben eine neue Reihe gelber Farbstoffe, *Chrysoïdine*, erhalten durch Einwirkung von *aromatischen Metadiaminen* auf Diazoverbindungen. Die Färbung der neuen Substanzen ist um so röther, je höher das Molekulargewicht. — Das *Phenylphenylenchrysoïdin* (*Diamidoazobenzol*) besitzt wahrscheinlich die Constitutionsformel $C_6H_5N{=}N_{[1]}.C_6H_3NH_{2[2]}NH_{2[4]}$. Es entsteht durch Einwirkung von *Metaphenylendiamin* auf *Diazobenzolsalze* oder auf *Diazoamidobenzol* und wird zweckmäfsig nach der von Witt gegebenen Vorschrift dargestellt. Die einprocentige Lösung des Diazobenzolsalzes versetzt man mit einer 10procentigen Lösung von Phenylendiamin, löst den hierbei entstehenden blutrothen Niederschlag in kochendem Wasser und schlägt aus der bis 50° erkalteten Lösung durch Ammoniak die freie Base nieder, die durch Umkrystallisiren aus 30proc. Alkohol und dann aus siedendem Wasser in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 117,5° (110° nach Hofmann) erhalten wird. Das Chrysoïdin, eine starke Base, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Anilin : Es giebt mit einem und mit zwei Aequivalenten Säure *Salze*, jedoch sind nur die ersteren beständig; dieselben (das *Chlorhydrat*, *Nitrat*, *Oxalat*, *Sulfat*) bilden bei langsamem Erkalten der Lösung derbe, stark glänzende, anthracitschwarze Octaëder, oft treppenförmig gruppirt; bei raschem Erkalten entstehen lange blutrothe, glänzende Prismen, fächer- oder handförmig angeordnet. Heifs gesättigte Lösungen erstarren bei schneller Abkühlung und vorzüglich bei Anwesenheit etwas freier Säure zu einer Gallerte feiner verfilzter rother Nadeln. Das *Chlorhydrat* wird in Pulverform in den Handel gebracht. Das *Acetat* ist ein grünlich schimmernder, in Wasser leicht löslicher Syrup. Das Chlorhydrat giebt mit Metallchloriden meist gut krystallisirende *Doppelsalze*; das *Zinkchlorid*doppelsalz, ein

(1) Ber. 1877, 213, 388; Berl. Acad. Ber. 1877, 62; Monit. scientif. [3] 7, 1156; Dingl. pol. J. 225, 197. — (2) Ber. 1877, 350, 654.

braunrother Niederschlag, ist in Wasser leicht, in Zinkchloridlösung fast nicht löslich. Das carmoisinrothe *Chloroplatinat* hat die Formel 2 ($C_{12}H_{12}N_4HCl$)$PtCl_4$. — Die Salze von *Dimethylchrysoïdin* oder *Dibenzylchrysoïdin* entstehen bei Einwirkung der betreffenden Jodide oder Chloride auf Chrysoïdin in der Wärme; *Tetramethylchrysoïdin*, aus Diazobenzolsalzen und Tetramethylphenylendiamin dargestellt, scheint nicht zu krystallisiren. — *Diacetylchrysoïdin*, aus Chrysoïdin und Essigsäureanhydrid erhalten, besteht aus demantglänzenden, sternförmig gruppirten, derben orangegelben Prismen oder aus Nädelchen, die auf gewissen Flächen einen geringen bläulichen Dichroïsmus zeigen und welche bei 250,5° schmelzen. — Durch *Zinkstaub* und *Essigsäure* scheinen aus Chrysoïdin Hydrazokörper sich zu bilden; mit aromatischen Aminen liefert es Substanzen, welche zur Klasse der *Induline* gehören, wie Caro die aus aromatischen *Aminen* und *salzsauren Amidoazokörpern* entstehenden Farbstoffe nennt. *Zinn* und *Salzsäure* bewirken die Bildung von Anilin und Triamidobenzol; ähnlich wirkt Schwefelammonium bei 150°. Durch *salpetrige Säure* scheint Chrysoïdin in eine leicht zersetzliche *Diazoverbindung* übergeführt zu werden, die sich ähnlich verhält wie die des Metaphenylendiamins. — Chrysoïdin giebt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150 bis 160° Stickstoff, Ammoniak, Phenol und einen Farbstoff, der sich auch bei der Oxydation von *Triamidobenzol* zu bilden scheint. — *Chrysoïdinsulfosäure* $C_{12}H_{11}N_4SO_3H$ erhält man durch kurzes Erwärmen einer Lösung von Chrysoïdin in concentrirter Schwefelsäure. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Säure als voluminöser Niederschlag ab; rein wird sie erhalten durch Zersetzen des in goldglänzenden braunen Schuppen krystallisirenden *Baryum*salzes $(C_{12}H_{11}N_4SO_3)_2Ba$ mit der berechneten Menge Salzsäure. Sie bildet so einen dunkelbraunen Niederschlag, der beim Kochen der Flüssigkeit sich in rothe metallglänzende Krystalle verwandelt. In verdünnter und in conc. Salzsäure ist die Sulfosäure löslich, in letzterer mit carminrother Farbe. Das *Natrium*salz besteht aus leicht löslichen, musivgoldähnlichen Schuppen; das *Kupfer*salz ist ein braunrother unlöslicher Niederschlag, welcher beim Kochen krystalli-

nisch wird, das *Eisenoxydsalz* bildet braune gelatinöse Flocken. Bei der trockenen Destillation der Säure treten nur geringe Spuren von Anilin auf, ebenso bei ihrer Reduction. Die Sulfosäure giebt beim Färben braunrothe Nuancen. — Trocken destillirt zerfallen Chrysoïdin und sein Acetat bei 150 bis 175°, das Chlorhydrat bei 200°, Diacetylchrysoïdin bei 300°, die Sulfosäure bei 250° unter Verkohlung in Anilin und wie es scheint *Chrysoïdinindulin*. — Aus *Paradiazotoluol* und *Toluylendiamin* vom Schmelzpunkt 99° entsteht nach Hofmann ein dem Chrysoïdin ähnlicher Farbstoff, *Toluyltoluylenchrysoïdin*, der, ebenso wie seine Salze, ein noch gröfseres Krystallisationsvermögen wie jenes besitzt. Die freie Base krystallisirt in orangegelben, sternförmig gruppirten Nadeln, die sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser fast nicht lösen. Das in rothen Nadeln krystallisirende *Chlorhydrat* $C_{14}H_{16}N_4$, HCl liefert ein carmoisinrothes *Chloroplatinat*.

Nach P. Typke (1) besteht der aus *salpetersaurem Diazobenzol* und *Resorcin* (2) erhaltene rothe Körper der Hauptmenge nach aus *α-Dioxyazobenzol*, welches in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform und Benzol leicht löslich ist, in Wasser sich nicht löst und dessen rothe Nadeln bei 161° schmelzen. Das neben der α-Verbindung entstehende *β-Dioxyazobenzol* löst sich in kaltem Alkohol schwer; es bildet dunkelrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 215°. Beide Substanzen lösen sich in Alkalien mit gelbrother Farbe und werden durch Säuren unverändert aus diesen Lösungen abgeschieden. Mit Brom liefert die in Eisessig gelöste α-Verbindung *Phenylazotribromdioxyphenyl* $C_6H_5N_2$, $C_6Br_2(OH)_2$, kleine rothe Nadeln, die sich mit Brom und Eisessig schnell zersetzen, aus alkoholischer Lösung durch Wasser abgeschieden bei 186° schmelzen. Mit überschüssigem Brom erhält man seideglänzende weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 104°, die in Alkohol, Aether und heifsem Wasser sich lösen und wohl aus *Tribromresorcin* bestehen. — *Phenylazodioxytoluyl*

(1) Ber. 1877, 1576. — (2) JB. f. 1875, 696.

(Methyldioxyazobenzol, Azobenzoldioxymethylbenzol), aus *Diazobenzolnitrat* und *Orcin* erhalten, ist ein dunkelrothes, bei 183° schmelzendes Pulver, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Alkalien. Aus letzteren wird es durch Säuren abgeschieden. Aus Essigäther-Eisessig erhält man bei langsamem Verdunsten die Substanz in glänzenden dunkelrothen Nadeln. Durch Einwirkung von Brom auf Methyldioxyazobenzol, in Alkohol gelöst, wird *Phenylazodibromdioxytoluyl* erhalten; dasselbe bildet rothe Krystalle vom Schmelzpunkt 183° und ist in Alkohol, Aether und Alkalien, nicht in Wasser löslich. — Die Lösungen der beschriebenen Körper sind tief orange gefärbt und besitzen ein grofses Färbevermögen. — *Phenylazoalphaoxynaphtyl* wird aus *Diazobenzolnitrat* und *α-Naphtol* erhalten. Nach 10 Stunden ist die Umsetzung beendet; der rothbraune Niederschlag wird zur Entfernung des Naphtols mehrmals mit Wasser ausgekocht und durch Lösen in Alkohol und partielles Fällen mit Wasser gereinigt. Die braunen mikroskopischen Nadeln bestehen aus einem in Alkohol unlöslichen Körper vom Schmelzpunkt 175° und einem löslichen, der bei 166° schmilzt. Beiden kommt wohl die Formel $C_{16}H_{12}N_2O = C_6H_5N_2C_{10}H_6(OH)$ zu. Diese Nadeln sind leicht löslich, ihre Lösungen besitzen rothbraune Farbe. In conc. Salzsäure lösen sie sich zu einer tief violetten Flüssigkeit, welche durch nascenten Wasserstoff entfärbt wird. Ein Bromderivat liefs sich seiner Zersetzlichkeit wegen nicht rein erhalten. In conc. Schwefelsäure löst sich Phenylazoalphaoxynaphtyl mit violetter Farbe; nach längerem Erwärmen scheidet sich aus dieser Lösung auf Wasserzusatz ein violettschwarzes Pulver aus, dem sich durch kochendes Wasser eine gelbfärbende Substanz entziehen läfst.

W. Königs (1) erhielt durch Einwirkung conc. wässeriger *schwefliger Säure* auf saure Lösungen von *Diazobenzolchlorhydrat* oder *-sulfat* die schon von Fischer (2) aus *Benzolsulfochlorid* und *Phenylhydrazin* dargestellte Verbindung $C_6H_5N_2H_2SO_2C_6H_5$

(1) Ber. 1877, 1531. — (2) JB. f. 1875, 705.

(*Benzolsulfurylazid*) (1). Dieselbe schmilzt bei 145°, ist in der Kälte in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Eisessig leicht löslich. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird sie, ohne dafs Phenol sich bildet, zersetzt. Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in Nadeln oder auf Zusatz von Wasser in Blättchen. — *Benzolsulfinsaures Diazobenzol* scheidet sich in gelben Krystallen aus, wenn schwach essigsaure, mit Natronacetat versetzte Lösungen von *Diazobenzolsalzen* (zweckmäfsig das Sulfat oder Chlorhydrat) mit Lösungen von *benzolsulfinsaurem Natrium* gemischt werden und einige Zeit stehen bleiben. Aus Alkohol krystallisirt das neue Salz in rothgelben, nach P. Friedländer rhombischen Tafeln, die bei 75 bis 76° schmelzen und gegen Lösungsmittel der vorigen Verbindung sich ähnlich verhalten. Auf Platinblech erhitzt verpufft benzolsulfinsaures Diazobenzol; beim Kochen mit Wasser zerfällt es unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Phenol; in alkoholischer Lösung wird es durch schweflige Säure oder durch Zink und Eisessig in *Benzolsulfurylazid* verwandelt, welch' letzteres durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd wieder in die Diazoverbindung übergeht. — *Benzolsulfons. Salze* und *Diazobenzol* reagiren unter obigen Umständen nicht auf einander. — *Benzolsulfinsäure* und *Paradiazophenetol* sowie *Paradiazotoluol*, letzteres auch mit *schwefliger Säure*, liefern den beschriebenen ähnliche Verbindungen. Aus *Aethylsulfinsäure* und *Diazobenzolnitrat* wurde ein rothgelbes, erstarrendes Oel erhalten, welches beim Umkrystallisiren aus Aether weifse Krystalle und beim Kochen mit Wasser Stickstoff und Phenol liefert.

Nach H. Limpricht (2) geben *Amidosulfobenzolsäuren* beim Behandeln mit *salpetriger Säure* in wässeriger wie alkoholischer Lösung stets Diazo-, nicht Diazoamidoverbindungen. Auch Verbindungen analog der salpetersauren Diazobenzoësäure wurden nicht erhalten. — *Metadiazosulfobenzolsäure*, aus salpeter-

(1) JB. f. 1876, 782. — (2) Ber. 1877, 1534.

saurer, schwefelsaurer, bromwasserstoffsaurer Lösung von *Metamidosulfobenzolsäure* erhalten, bildet kleine Nadeln. — Das neutrale Kalium- und Baryumsalz der *β-Amidodisulfobenzolsäure* geben die nämlichen Diazoverbindungen wie die sauren Salze (1)

$$C_6H_3SO_3\begin{matrix}N{=}N\\ \\ SO_3K\end{matrix}\!\!>$$

und

$$\left[C_6H_3SO_3\begin{matrix}N{=}N\\ \\ SO_3\end{matrix}\!\!>\right]_2 Ba,\ 3\,H_2O.$$

Beim Einleiten salpetriger Säure in conc. Lösungen neutralen *α-amidobenzoldisulfosauren Baryums* oder *Blei's* entstehen Gallerten, die sich in Nadeln verwandeln und diese lösen sich wieder; Alkohol fällt aus den Lösungen mikroskopische vierseitige Tafeln; das *Blei*salz entspricht dem sauren *α-diazodisulfobenzolsaurem Blei*

$$\left[C_6H_3SO_3\begin{matrix}N{=}N\\ \\ SO_3\end{matrix}\!\!>\right]_2 Pb,\ 3\,H_2O\ (2).$$

Dadurch ist die früher für *Diazosulfobenzolsäure* gegebene Formel gerechtfertigt (3).

Wiesinger und H. Vollbrecht (4) behandelten *Metadiazoïmidobenzoësäure* mit alkoholischer *schwefliger Säure* und erhielten so neben Benzoësäure *Metasulfobenzoësäure.* Auf ähnliche Weise entstand *Parasulfobenzoësäure.*

E. Fischer (5) veröffentlicht ausführlich Seine Untersuchungen über Hydrazinverbindungen. Früheren Referaten (6) über dieselben ist Folgendes beizufügen. Das bei Einwirkung sauren schwefligsauren Kali's auf Diazobenzolnitrat entstehende gelbe Salz nennt Fischer *diazobenzolsulfonsaures Kali.* — *Phenylhydrazinnitrat* bildet glänzendweiße, sehr leicht lösliche Blättchen; das *Oxalat* krystallisirt in farblosen Blättchen, welche sich in Wasser schwer lösen und unlöslich sind in Alkohol und

(1) Vgl. Heinzelmann, Metadisulfobenzolsäure. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 649 und 716. — (3) JB. f. 1875, 335. — (4) Ber. 1877, 1715. — (5) Ann. Chem. 190, 67. — (6) JB. f. 1875, 703, 705; f. 1876, 728, 730, 734.

Aether. — Versetzt man eine Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat oder -sulfat mit gelbem Quecksilberoxyd, so bilden sich *Diazobenzolimid* und Anilin; wird umgekehrt die Lösung von Phenylhydrazinsalz nach und nach zu unter Wasser suspendirtem Quecksilberoxyd gegeben, so entsteht der Hauptmenge nach, neben wenig Diazobenzolimid, ein Salz des *Diazobenzols*. — Durch Fehling'sche *Lösung* wird Phenylhydrazin zu Stickstoff, Anilin und Benzol oxydirt. — *Phenyldiäthylazoniumbromid*, welches auch aus *Aethylphenylhydrazin* und *Bromäthyl* erhalten werden kann und daher die folgende Constitution besitzt :

$$C_6H_5\text{-}N \begin{cases} (C_2H_5)_2 \\ -Br \\ NH_2 \end{cases},$$

krystallisirt nach Arzruni (1) rhombisch. [(a : b : c = 0,8219 : 1 : 0,8265); wasserhelle, stark lichtbrechende Krystalle; beobachtete Formen : (110) ∞P; (101) P$\bar{\infty}$; (001) 0P. Gemessen : (110) : (1$\bar{1}$0) 78°50′; (101):($\bar{1}$01) 90°19′; (101):(001) 45°11,5′; (101) : (110) 56°46′. Ebene der optischen Axen parallel (010) ∞P$\breve{\infty}$; Doppelbrechung stark, positiv]. Das entsprechende Platinsalz hat die Formel $[C_6H_5N_2H_2(C_2H_5)_2Cl]PtCl_4$; es ist schwerlöslich in Wasser und bildet braungelbe Krystalle. Durch Fehling'sche Lösung wird das Bromid nicht angegriffen; auch Salzsäure, Schwefelsäure, Brom- und Jodäthyl sind ohne Wirkung auf dasselbe. — *Aethylphenylsemicarbazid* krystallisirt aus verdünnten alkoholischen Lösungen nach Arzruni in monosymmetrischen Krystallen [(a:b:c = 0,8268 : 1 : 1,1453, β = 61°. Beobachtet: (110) ∞P, (001) 0P, (1$\bar{1}$1) +P, (011) P∞. Weiſs, durchsichtig, tafelartig nach P. Berechnet: ($\bar{1}$11):(1$\bar{1}$1)77°12′; (011):($\bar{1}$11) 78°12,5′; (1$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$10) 34°4′. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene]. Die Verbindung schmilzt bei 151° und zersetzt sich erst bei sehr hoher Temperatur; mit Fehling'scher Lösung giebt sie eine blauschwarze Färbung und einen blauschwarzen Niederschlag, der in geschlossenen

(1) Vgl. auch Zeitschr. Kryst. **2**, 388.

Gefäfsen gelb, an der Luft wieder blau wird; beim Erwärmen tritt Zersetzung desselben ein unter Abscheidung von Kupferoxydul. Die dem Bromid entsprechende *Nitrosoverbindung,* welche in Aceton leicht, in Wasser, Chloroform, Benzol, Ligroïn sehr schwer löslich ist, schmilzt bei 86,5° unter Zersetzung. — *Phenylsemicarbazid* schmilzt bei 170°. — Der Schmelzpunkt des *phenylsulfocarbazinsauren Phenylhydrazins* liegt bei 96 bis 97°; zu seiner Darstellung wendet man zweckmäfsig eine Lösung von Phenylhydrazin in 4 Vol. Aether an. Die leicht zersetzliche *Phenylsulfocarbazinsäure* löst sich leicht in Aether, Aceton, Eisessig und Alkohol. Ihr Phenylhydrazinsalz geht beim Erhitzen auf 100 bis 110° in *Diphenylsulfocarbazid* über, und letzteres, vorzüglich auch beim Erhitzen seiner Lösung in Anilin, in die *Verbindung* $C_{13}H_{12}N_4S$, die auf Zusatz von Salzsäure in ziemlich reinem Zustand sich abscheidet. — *Diphenylsulfosemicarbazid* scheidet sich unter Freiwerden von Wärme ab, wenn *Phenylsenföl* und *Phenylhydrazin* in nicht zu verdünnter alkoholischer Lösung auf einander einwirken. Es schmilzt bei 177°, löst sich nicht in Wasser, schwer in Aether, Benzol und Ligroïn und krystallisirt aus Alkohol in weifsen Prismen, welche, wie die meisten Hydrazinverbindungen, beim Reiben elektrisch werden. Durch Alkalien wird es, ohne Veränderung zu erleiden, aufgelöst, durch Salzsäure in seine Generatoren gespalten. Seine heifse alkoholische Lösung reducirt Quecksilberoxyd; beim Erkalten scheiden sich alsdann dunkelrothe Flocken ab. — Phenylhydrazin und Kohlensäure (1 Thl. Basis in 10 Thl. Wasser suspendirt) vereinigen sich zu *Phenylcarbazinsaurem Phenylhydrazin* $CO_2(N_2H_3C_6H_5)_2$; die weifsen weichen Krystalle dieser Verbindung lösen sich schwer in Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und werden durch heifses Wasser zersetzt. An der Luft wird die Substanz unter Verlust von Kohlensäure ölig und färbt sich rothbraun; sie riecht intensiv, reducirt Fehling'sche Lösung und ist mit Kohlensäure ungemein leicht flüchtig. — Wahrscheinlich die Verbindung $C_6H_5N_2H_3SO_2$ entsteht, wenn schweflige Säure und Phenylhydrazin, letzteres in Aether gelöst, zusammentreffen; schon bei

gewöhnlicher Temperatur verlieren die weifsen Krystalle schweflige Säure und gehen wahrscheinlich in die Verbindung $SO_2(N_2H_3C_6H_5)_2$ über, welche wie die vorige durch Wasser und Säuren in ihre Componenten zerlegt wird. — *Monobenzoylphenylhydrazin* bildet sich bei allmählichem Zusatz von (1 Mol.) Benzoylchlorid zu einer Lösung von (2 Mol.) Basis in 5 Thl. Aether. Die sich ausscheidenden Krystalle werden durch heifses Wasser von Phenylhydrazinchlorhydrat befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt. In heifsem Wasser und in Aether lösen sich dieselben schwer, leicht dagegen in heifsem Alkohol, Aceton und Chloroform. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 168°; bei höherer Temperatur zersetzen sie sich. Von Kalilauge werden die weifsen feinen Prismen unverändert aufgenommen; mit Salzsäure auf 100° erhitzt zerfallen sie in Phenylhydrazin und Benzoësäure. Ihre Chloroformlösung wird bei Zusatz gelben Quecksilberoxyds unter Reduction desselben und Bildung von *Benzoyldiazobenzol* $C_6H_5N_2COC_6H_5$ dunkelroth. Letzteres ist ein dunkelrothes Oel, welches in Alkohol, Aether, Chloroform sich leicht löst, beim Erhitzen schwach verpufft, durch Kochen mit Wasser und mit Säuren vollständig zersetzt wird, durch Fehling'sche Lösung nicht weiter zu oxydiren ist und welches durch Zink und Essigsäure in Monobenzoylphenylhydrazin sich wieder verwandelt. Durch Benzoylchlorid läfst es sich in *Dibenzoylphenylhydrazin* überführen, welches bei 177 bis 178°, nicht wie früher angegeben bei 187° schmilzt (Jahresber. für 1875, 704). — *Monoacetylphenylhydrazin* schmilzt bei 128,5° und destillirt bei höherer Temperatur gröfstentheils unzersetzt. Es liefert ein unbeständiges *Nitrosoderivat*. Durch Quecksilberoxyd wird die Acetylverbindung in ein dunkelrothes Oel, wahrscheinlich *Acetyldiazobenzol* verwandelt; sie reducirt Fehling'sche Lösung. — *Phenylbenzolsulfazid* $C_6H_5N_2H_2SO_2C_6H_5$, mit Hülfe von *Benzolsulfochlorid* erhalten, krystallisirt in feinen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 146°. In Aether, Benzol und Chloroform ist es schwer, in heifsem Alkohol leicht löslich. Durch Quecksilberoxyd wird es in die von Königs (dieser Bericht Seite 492) beschriebene Substanz verwandelt. — *Trinitrohydrazobenzol* schmilzt bei 181° unter Zersetzung, welche

bei stärkerem Erhitzen unter Feuererscheinung vor sich geht. Es ist schwer löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol; durch Reduction wird es in Anilin und eine andere Base, durch gelbes Quecksilberoxyd in *Trinitroazobenzol* übergeführt, welches dunkelrothe Prismen vom Schmelzpunkt 142° bildet und in Benzol und Chloroform sich leicht, in Alkohol sich schwer löst; durch Zinn und Salzsäure wird es zu Anilin und wahrscheinlich *Tetraamidobenzol* reducirt. — Aehnliche Verbindungen entstehen aus Phenylhydrazin und *Dinitrochlorbenzol*. — *Oxalylphenylhydrazin* beginnt bei 260° zu erweichen und schmilzt vollständig bei 277 bis 278°, es destillirt zum größten Theil unzersetzt. In der Kälte wird es von conc. Schwefelsäure ohne verändert zu werden aufgenommen; beim Erwärmen dieser Lösung tritt vollständige Zersetzung ein. — *Benzylidenphenylhydrazin*, welches durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder mit 30procentiger Schwefelsäure in Bittermandelöl und Hydrazinbase gespalten wird, krystallisirt nach Arzruni monosymmetrisch. [(a : b : c = 0,853 : 1 : 0,670) $\beta = 87°40',5$. Beobachtete Formen : (110) ∞P, (210) ∞P2, (001) 0P, (101) —P∞. Gemessen : (110) : (1$\bar{1}$0) 80°54'; (110):(001) 88°14'; (110):(101) 61°11'; (210):(2$\bar{1}$0) circa 47°30'; (001):(101) 37°35'. Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene.] *Phenylfurfurazid*, aus Phenylhydrazin und Furfurol bereitet, $C_6H_5N_2HC_5H_4O$, bildet, aus ätherischer Lösung durch Ligroïn gefällt, gelbe Krystalle, welche bei 96° schmelzen und in Alkohol und Aether sich leicht lösen. — Aehnliche zum Theil recht beständige Verbindungen liefert Phenylhydrazin mit fast allen Aldehyden. Einige derselben werden jedoch schon beim Liegen an der Luft und durch Kochen mit Wasser vollständig zersetzt. — Beim Einleiten von *Cyan* in eine Emulsion von 1 Thl. *Phenylhydrazin* in 10 Thl. Wasser erhält man gelbrothe Krystalle, die nach dem Auswaschen mit Wasser durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. Auch dann sind die Krystallblättchen noch gelb gefärbt; nur durch wiederholtes Lösen in Aether und Fällen mit Ligroïn können sie, allerdings unter großem Verlust von Sub-

stanz, fast weiſs erhalten werden. Ihre Zusammensetzung ist $C_6H_5N_2H_3(CN)_2$. Das *Dicyanphenylhydrazin* ist leicht löslich in Alkohol und in Aether, schwer löslich in Wasser und in Ligroïn. Aus heiſsem Wasser krystallisirt es in gezackten federartigen Aggregaten, die sich zu Blättchen vereinigen; aus Benzol, Chloroform oder aus der mit Ligroïn versetzten ätherischen Lösung wird es in Krystallen erhalten, die nach Arzruni monosymmetrisch sind und stark gekrümmte Flächen besitzen. Bei 160° wird die Verbindung braun und schmilzt bei wenig höherer Temperatur unter Zersetzung. In verdünnter Salzsäure ist sie löslich und sie wird aus dieser Lösung durch Neutralisation mit Natronhydrat abgeschieden. Fehling'sche Lösung ruft in der wässerigen kalten Lösung einen schmutziggrünen Niederschlag und eine blaugrüne Färbung hervor. Ammoniakalische Silberlösung wird durch die Cyanverbindung reducirt; die alkalische Lösung der letzteren färbt sich an der Luft unter Absorption von Sauerstoff braun. Gegen Säuren ist das Cyanid ziemlich beständig; mit Wasser mehrere Stunden auf 150° erhitzt verwandelt es sich in weiſse Krystallnadeln. Die schwefelsaure Lösung des Cyanids giebt mit Kaliumnitrit einen weiſsen flockigen Niederschlag. — Beim Erwärmen mit *Schwefel* zerfällt Hydrazin unter Bildung von Stickstoff, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Benzol, Anilin, Thiophenol, *Phenylsulfid* und *Phenyldisulfid*; die Einwirkung beginnt schon bei 80°. — Wässerige Emulsionen von Phenylhydrazin nehmen, abwechselnd mit *Jod* und mit Kalihydrat behandelt, Jod auf unter Bildung von *Diazobenzolimid*, Anilin und Jodanilinen. *Chlor* und *Brom* wirken viel energischer und unter Zerstörung der Stickstoffgruppe auf Phenylhydrazin. — *Diazobenzolsalze* und *Phenylhydrazin* oder Salze desselben setzen sich in wässeriger Lösung zu *Diazobenzolimid* und Anilin um. — Erhitzt man ein Gemenge von (1 Mol.) fein gepulvertem *Kaliumpyrosulfat* mit (2 Mol.) Phenylhydrazin auf 80°, so erstarrt die breiige Masse vollständig und enthält neben Kaliumsulfat und schwefelsaurem Phenylhydrazin *phenylhydrazinsulfonsaures* Kalium. Durch Lösen der Schmelze in heiſsem Wasser, Zusatz von Baryumcarbonat und Versetzen des Filtrates mit conc. Kali-

lauge wird das sulfonsaure Salz krystallinisch gewonnen. — Durch Reduction von *Methylphenylnitrosamin* gewann E. Fischer *Methylphenylhydrazin*. Die Nitrosoverbindung wird wie das Aethylphenylnitrosamin dargestellt (1); 30 g desselben, in 120 g 50procentiger Essigsäure und der erforderlichen Menge Alkohol gelöst, werden allmählich und unter Umschütteln in 200 g 90procentigen gekühlten Alkohol, in dem 100 bis 150 g Zinkstaub suspendirt sind, eingetragen. Die Temperatur darf 30° nicht übersteigen. Die vereinigten erwärmten Producte mehrerer solcher Operationen werden filtrirt und mit concentrirter Natronlauge übersättigt; die so erhaltene Lösung destillirt man entweder mit Wasserdämpfen, oder extrahirt sie mit Aether. Der ätherisch-alkoholische Auszug wird mit Schwefelsäure angesäuert, erwärmt und der wässerige Rückstand mit Natronlauge übersättigt. Das jetzt sich ausscheidende Oel destillirt man, nachdem es mit kohlens. Kali getrocknet wurde und läfst die bei 190 bis 240° übergegangene Fraction, um sie von Ammoniak zu befreien, in flachen Gefäfsen über Schwefelsäure stehen. Um das Hydrazin von Dimethylanilin zu trennen, verwandelt man die Basen in Sulfate und krystallisirt diese aus Alkohol um, in dem sich das Hydrazinsulfat schwerer löst. Das aus dem gereinigten Sulfat gewonnene *Methylphenylhydrazin* ist ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Oel, welches bei — 17° noch nicht erstarrt; an der Luft färbt es sich unter Oxydation braun. Bei 715 mm Barometerstand siedet es bei 222 bis 224°. Die Base ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heifsem; mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff mischt sie sich in jedem Verhältnifs. Gegen oxydirende Agentien zeigt sie eine gröfsere Beständigkeit wie das Phenylhydrazin. Ihr *Sulfat*, welches feine, glänzendweifse Blättchen bildet, hat die Formel $(C_6H_5N_2H_2CH_3)_2H_2SO_4$. Die übrigen *Salze* sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und schwierig krystallisirt zu erhalten. — Methylphenylhydrazin verbindet sich mit 1 Mol. *Brom*- oder

(1) JB. f. 1874, 738.

Jodäthyl zu gut krystallisirenden Azoniumkörpern. — Durch salpetrige Säure werden Methylphenylhydrazinsalze in *Methylphenylnitrosamin* und Stickoxydul verwandelt:

$$(C_6H_5)(CH_3)N_2H_3 + 2\,HNO_2 = (C_6H_5)(CH_3)N_2O + N_2O + 2\,H_2O.$$

Fischer nimmt an, dafs bei dieser Reaction als intermediäre Producte Methylphenylamin und Hydroxylamin sich bilden, durch Spaltung der Hydrazinbase unter Wasseraufnahme. — Eine wässerige Emulsion überschüssiger Hydrazinbase und *Diazobenzolnitrat* setzen sich in der Kälte sehr rasch um nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)(CH_3)N.NH_2 + C_6H_5.N_2.NO_3 = C_6H_5N(CH_3)H + C_6H_5N_3 + HNO_3.$$

Aufserdem bildet sich durch die oxydirende Wirkung der Salpetersäure *Dimethyldiphenyltetrazon*, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}N{-}N{=}N{-}N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right.$. Diese Verbindung wird am leichtesten erhalten, wenn man eine Lösung der Base (am besten des Rohproductes) in der 8fachen Menge Chloroform nach und nach mit kleinen Mengen Quecksilberoxyd versetzt. Die Lösung, welche gut gekühlt werden mufs, färbt sich dunkelbraun; die Reaction ist vollendet, wenn bei ruhigem Stehen Gasentwicklung nicht mehr eintritt. Die filtrirte Lösung wird stark eingedampft, mit Alkohol versetzt und die sich ausscheidende Krystallmasse nach dem Abpressen aus Alkohol umkrystallisirt, dem man etwas Zinkstaub und sehr wenig Eisessig — um Entfärbung zu bewirken — zusetzt. Durch mehrmalige Krystallisation aus Alkohol erhält man farblose feine Blättchen obiger Formel, die bei 133° unter Zersetzung schmelzen. In Schwefelkohlenstoff ist das Tetrazon leicht, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich; von oxydirenden und reducirenden Agentien und durch heifses Wasser wird die Verbindung nicht verändert. Durch Säuren wird sie, indem sich die alkoholische Lösung tiefblau färbt, in Stickstoff und Monomethylanilin zerlegt. In Chloroform gelöst vereinigt sich Tetrazon mit Jod zu der Verbindung $C_{14}H_{16}N_4 + 4\,J$; dieselbe besteht aus schwarzen mikroskopischen Nadeln, welche in Chloroform sich schwer lösen und sehr unbeständig sind. Im trockenen Zustand verpufft die

Substanz schon bei Zimmertemperatur; durch molekulares Silber wird sie unter Bildung von Jodsilber in Tetrazon verwandelt; auf diese Weise wurde auch ihre Zusammensetzung ermittelt. Auch durch verdünnte Alkalien wird sie sehr leicht zersetzt. — Phenylmethylhydrazin giebt mit *Benzoylchlorid* ein krystallisirendes Amid; ebenso mit *Bittermandelöl; Essigsäureanhydrid* und *Isocyansäureäther* wirken heftig auf die Base ein, ebenso *Schwefelkohlenstoff* beim Erwärmen. — *Methylphenylsemicarbazid* $CO{NH_2 \atop NHN(C_6H_5)(CH_3)}$ krystallisirt aus Benzol in blendend weifsen Krystallen, welche bei 133° schmelzen und in heifsem Wasser, Alkohol und heifsem Benzol sich leicht, schwerer in Aether und Ligroïn lösen. Mit conc. Salzsäure liefert es ein unbeständiges *Chlorhydrat;* mit Salzsäure auf 100° erhitzt spaltet es sich in Ammoniak, Kohlensäure und Hydrazin. Fehling'sche Lösung wirkt nicht auf die Verbindung, salpetersaures Silber erst beim Kochen; salpetrige Säure liefert ein in feinen goldglänzenden Blättchen krystallisirendes, in Wasser schwer lösliches *Nitroso*derivat $(C_6H_5)(CH_3)N\text{-}N(NO)CO.NH_2$, welches mit Phenol und Schwefelsäure Liebermann'sche Farbstoffe (1) giebt. Es schmilzt bei 77° unter Zersetzung. — *Methyldiphenylsulfosemicarbazid* $(C_6H_5)(CH_3)N.NH.CS.NH.C_6H_5$, aus Methylphenylhydrazin und *Phenylsenföl* erhalten, schmilzt bei 154° und ist in heifsem Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich. Die kochende Chloroformlösung wird durch gelbes Quecksilberoxyd entschwefelt. — In wässeriger erwärmter Lösung spaltet sich *Diphenylhydrazinchlorhydrat* in seine Componenten. — *Monobenzoyldiphenylhydrazin* schmilzt bei 192° und ist in heifsem Aceton und Chloroform leicht, schwerer in Alkohol und Aether löslich. — *Benzylidendiphenylhydrazin* schmilzt bei 122°; es bildet kleine, gelblich gefärbte, schwer in kaltem Wasser, leicht in Aether, Chloroform und Benzol lösliche Krystalle. — Durch Quecksilber- und Silberoxyd, durch Eisenchlorid u. s. w. wird Diphenylhydrazin schon in der Kälte angegriffen; der gröfste Theil der Base zerfällt, vor-

(1) JB. f. 1874, 454.

züglich beim Erwärmen, in *Diphenylamin* und Stickstoff; gleichzeitig bilden sich geringe Mengen eines blauvioletten, in Alkohol leicht löslichen Farbstoffs. Arbeitet man nur in der Kälte und in sehr verdünnten Lösungen, so entsteht daneben *Tetraphenyltetrazon* $C_{24}H_{20}N_4$. Zweckmäfsig oxydirt man mit Eisenchlorid in möglichst neutraler Lösung; das Tetrazon scheidet sich in Krystallen aus und wird durch Waschen mit Wasser und Alkohol sowie Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt. Es schmilzt bei 123° unter Zersetzung; hierbei bildet sich auch Diphenylamin. In Aether, Alkohol, Chloroform und Ligroïn ist das Tetrazon schwer löslich; durch concentrirte Säuren wird es unter Zersetzung blau, beim Erwärmen schmutziggelb gefärbt. — Wird eine Lösung von *Diazobenzolsulfat* und *Hydroxylaminchlorhydrat* in eine kalte verdünnte Sodalösung eingetragen, so scheidet sich *Diazobenzolimid* ab.

Nach O. N. Witt (1) sind die als *Tropäoline* in den Handel gebrachten Farbstoffe Sulfosäuren hydroxylirter und amidirter Azokörper.

E. Hepp (2) stellte aus *Nitrobenzaldehyd* und *Natriumamalgam* ein Oel von den Eigenschaften und der Zusammensetzung des *Azobenzylalkohols* dar. — Aus *Nitrophenetol* wurde durch Reductionsmittel *Para-Azophenetol* $C_{16}H_{18}O_2N_2$ erhalten; zweckmäfsig arbeitet man nach folgenden Verhältnissen : 1 Thl. Nitrophenetol, 15 Thl. 90procentiger Alkohol, 3 Thl. Kalihydrat werden erwärmt und nach und nach wird Zinkstaub zugesetzt. *Azophenetol* bildet orangegelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 157°, löst sich leicht in Aether, Benzol und heifsem Alkohol, nicht in Wasser und ist unzersetzt destillirbar. Es läfst sich auch leicht aus *Azophenolsilber* und *Jodäthyl* durch Erhitzen am Rückflufskühler darstellen. Mit Salzsäure auf 180° erhitzt, spaltet sich Azophenetol, welches von schmelzendem Kali nicht angegriffen wird, in Azophenol und Chloräthyl. — *Orthoazophenetol* läfst sich auf ähnliche Weise wie die Paraverbindung erhalten; es ist in Alkohol sehr leicht löslich.

(1) Ber. 1877, 1509. — (2) Ber. 1877, 1652.

J. Barsylowsky (1) stellte *Metazotoluol* durch Reduction von *Metanitrotoluol* mit Natriumamalgam oder besser mit Zinkstaub und alkoholischem Kali dar. Metazotoluol krystallisirt aus Alkohol in grofsen orangerothen, dem Azobenzol sehr ähnlichen Krystallen; es schmilzt bei 54°. Die früher (2) als Azotoluol beschriebene Substanz besitzt wahrscheinlich ein gröfseres Molekulargewicht.

Nach O. N. Witt (3) entstehen reichliche Mengen *Saffranin* (4), wenn man *Amidoazorthotoluol* mit *Orthotoluidinchlorhydrat* in alkoholischer Lösung auf 150 bis 200° erhitzt; aufserdem bilden sich beträchtliche Quantitäten von *Paratoluylendiamin*. Letzteres wird auch neben Toluidin bei der Reduction des Amidoazotoluols erhalten. — Die Bildung von Saffranin geht unter dem Einflufs des zugesetzten Chlorhydrates nach dem Schema vor sich :

$$2\,C_7H_7N_2C_7H_6NH_2 = C_7H_6(NH_2)_2 + C_{21}H_{20}N_4.$$

Witt giebt dem Saffranin die Constitutionsformel :

$$\begin{array}{rcl} & C_6H_4\,.\,CH_2 & \\ & |\qquad\quad | & \\ & N_2\qquad N\,.\,C_7H_7. & \\ & |\qquad\quad | & \\ NH_2\,.\!\! & C_6H_3\,.\,CH_2 & \end{array}$$

P. Griefs (5) hat die Einwirkung *tertiärer Amine* auf *Diazoverbindungen* studirt.— *Phenylazodiäthylamidobenzoësäure* (6) scheidet sich in Krystallen ab aus der tiefroth werdenden Mischung einer concentrirten wässerigen Lösung von *Diazobenzolnitrat* (1 Mol.) und einer kalt gesättigten Lösung von *Metadiäthylamidobenzoësäure* (2 Mol.). Die Ausbeute ist fast die theoretische. Aus kochendem Alkohol krystallisirt die Verbindung in rubinrothen, rhombischen oder sechsseitigen Tafeln mit violettem Flächenschimmer. Von kaltem Alkohol und Aether wird sie wenig, von

(1) Ber. 1877, 2098, 2240 (Corresp.). — (2) JB. f. 1875, 708; f. 1873, 726. — (3) Ber. 1877, 873. — (4) JB. f. 1872, 679. — (5) Ber. 1877, 525. — (6) Diese Bezeichnung, welche der von Meyer (JB. f. 1876, 722) für die gemischten Azoverbindungen gewählten analog ist, scheint exacter als die von Griefs gegebene *Azobenzoldiäthylamidocarboxylbenzol*.

Wasser fast gar nicht aufgenommen. Bei 125° schmilzt diese einbasische Säure zu einer gelben Flüssigkeit, bei höherer Temperatur verpufft sie. Das *Baryumsalz*, rothgelbe kurze Nadeln, hat bei 110° getrocknet die Zusammensetzung $(C_{17}H_{28}N_3O_2)_2Ba$; das *Silbersalz* ist ein tief blutrother Niederschlag. In verdünnten Mineralsäuren löst sich die neue Azobenzoësäure mit blutrother Farbe und wird daraus auf Zusatz von Wasser unverändert abgeschieden; durch Erwärmen der salzsauren Lösung wird die Azosäure zersetzt; bei der Reduction liefert sie Anilin und dieselbe *Amidodiäthylamidobenzoësäure*, welche aus der Diäthylamidobenzoësäure durch successives Nitriren und Reduciren entsteht. Diese Amidodiäthylamidobenzoësäure krystallisirt aus Alkohol in graugefärbten Nadeln. — *Phenylazodimethylamidobenzoësäure* (*Azobenzol-Dimethylamidocarboxylbenzol)* bildet, blutrothe Nadeln, *Dimethylamidophenylazobenzoësäure* $C_6H_4[N(CH_3)_2]N_2C_6H_4CO_2H$ gelbrothe Warzen. — *Dimethylamidophenylazophenyl* (*Azobenzol - Dimethylamidobenzol)* $C_6H_5N_2C_6H_4N(CH_3)_2$ ist eine bei 115° schmelzende, in Blättchen krystallisirende Base, die in kleinen Mengen sich sublimiren läfst und deren *Chlorhydrat* aus haarfeinen purpurrothen Nadeln besteht. — *Dimethylamidophenylazophenylsulfosäure* (*Azosulfoxylbenzol-Dimethylamidobenzol)* $N(CH_3)_2C_6H_4N_2C_6H_4SO_3H$, eine ziemlich starke Säure, wird aus ihrer alkalischen Lösung durch Salzsäure in Nadeln abgeschieden, die sich bald in violettglänzende Blättchen verwandeln. — *Carboxylphenylmetazometadimethylamidobenzoësäure* (*Metazocarboxylbenzol-Metadimethylamidocarboxylbenzol)* ist ein braunrothes krystallinisches Pulver. — Die beschriebenen Verbindungen sind starke Farbstoffe. — Von früher mitgetheilten Formeln der Amidoazoverbindungen ausgehend (1), giebt Griefs z. B. der *Phenylazoäthylamidobenzoësäure* folgende Formel : $C_6H_4{=}NH{=}NH{=}N(C_2H_5){=}C_6H_3CO_2H$ und Er vertheidigt Seine Ansichten über die Constitution dieser Substanzen gegen Einwände von Baeyer und Jäger (2), in-

(1) JB. f. 1874, 772. — (2) JB. f. 1875, 695.

dem Er die von Diesen dargestellten Körper in folgender Weise formulirt : *Diazobenzol-Aethylanilin* C_6H_4=NH=NH=N(C_2H_5)=C_6H_4 und *Diazobenzoldimethylanilin* C_6H_4=NH=NH=N(CH_3)=CH_2.

R. Nietzky (1) hat *Azoamidoderivate* des *Toluols* dargestellt. Behandelt man auf gesättigter Kochsalzlösung schwimmendes *Orthotoluidin* mit salpetriger Säure und zieht man nach einigen Stunden das erhaltene tiefbraune dicke Oel nach dem Waschen mit Natronlauge mit heifser verdünnter Salzsäure aus, so scheiden sich beim Erkalten, vorzüglich nach Zusatz concentrirter Salzsäure, Blättchen von *Amidoazotoluolchlorhydrat* ab, die im Vacuum getrocknet die Formel $C_{14}H_{15}N_3HCl$ haben, bei 100° Salzsäure verlieren und die sich in kaltem Wasser schwer, in heifsem salzsäurehaltigem und in Alkohol leicht lösen. Die durch Ammoniak daraus abgeschiedene Base bildet dünne goldglänzende Blättchen oder tafelförmige Krystalle mit blauem Flächenschimmer; sie schmilzt bei 100° und löst sich leicht in Alkohol und in Aether, nicht in Wasser. Ihre blafs orangegelben *Salze* werden durch Wasser zersetzt; das *Silber*salz besteht aus leicht zersetzlichen goldgelben Blättchen, das *Chloroplatinat* aus feinen braunen Tafeln, die bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $(C_{14}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$ besitzen. — *Diazoamidotoluol* läfst sich leicht nach einer von Meyer und Ambühl (2) für *Diazoamidobenzol* angegebenen Methode darstellen. 2 Thl. Paratoluidin und 1 Thl. Amylnitrit werden in 8 bis 10 Thl. Aether gelöst und diese Lösung wird an einem mäfsig warmen Orte verdunstet. Der gelbe Krystallbrei besteht, mit Alkohol gewaschen, aus reinem Diazoamidotoluol. Letzteres setzt sich in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Paratoluidin nicht zu einer Amidoazoverbindung um; mit Orthotoluidin- oder Anilinsalzen erfolgt diese Reaction. Die Diazoverbindung und etwas mehr als die theoretische Menge des entsprechenden Chlorhydrats werden mit der 8 bis 10fachen Menge Alkohols übergossen; die Umsetzung erfolgt unter Freiwerden von Wärme und Stickstoffentwicklung

(1) Ber. 1877, 662, 1155. — (2) Ber. 1875, 1074.

und ist nach 3 bis 4 Stunden, wenn die Diazoverbindung verschwunden, beendet. Das Product wird mit verdünnter Salzsäure gekocht; beim Erkalten scheiden sich die Chlorhydrate der Amidoazoverbindung aus. *Paratoluylazorthoamidotoluyl (Orthoamidoparazotoluyl)*, dem Azoamidotoluol sehr ähnlich, schmilzt bei 127 bis 128° und liefert stahlblau glänzende *Salze*, deren saure Lösungen carmoisinroth gefärbt sind. Das *Chlorhydrat*, zinnoberrothe Nadeln, hat nach dem Trocknen im Vacuum die Formel $C_{14}H_{15}N_3HCl$; das in Wasser unlösliche *Chloroplatinat* enthält 5 Proc. Wasser, die erst bei 130° entweichen. — *Paratoluylazoamidophenyl (Amidobenzolparazotoluol)* $C_7H_7N_2C_6H_4NH_2$, zolllange dunkelgelbe blauschimmernde Nadeln vom Schmelzpunkt 147°, bildet ein roseurothes, in rhombischen perlmutterglänzenden Tafeln krystallisirendes *Chlorhydrat* $C_{13}H_{13}N_3HCl$ und ein *Chloroplatinat*, dessen braune Nadeln bei 130° getrocknet die Formel $(C_{13}H_{13}N_3HCl)_2PtCl_4$ besitzen. Das *Silbersalz* $(C_{13}H_{13}N_3)_2AgOH$ (bei 100° getrocknet) krystallisirt in goldgelben Schuppen. — Aus *Orthotoluidin* waren Diazoamidoverbindungen nicht zu erhalten; das aus ihm auf obige Weise erhaltene gelbbraune Oel bestand zum gröfsten Theil aus Amidoazoverbindungen. — *Metatoluidin* wird durch salpetrige Säure leicht in *Metamidoazotoluol* verwandelt, dessen *Salze* in Wasser wenig löslich sind; das *Chlorhydrat* krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in langen, dunkelstahlblauen Nadeln, welche durch Wasser zersetzt werden. Die sauren Lösungen der Salze besitzen eine rothe Farbe. Die Base selbst bildet goldgelbe, bei 80° schmelzende Nadeln, ihr in Wasser und Alkohol fast unlösliches *Chloroplatinat* $(C_{14}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$ (bei 130° getrocknet) gelbe, metallisch glänzende Blätter. — *Paradiazoamidotoluol* und *Metatoluidinchlorhydrat* setzen sich in alkoholischer Lösung unter Austritt von Paratoluidin zu *Paratoluylazometaamidotoluol (Metamidoparazotoluol)* um, welches in grofsen gelben Blättern vom Schmelzpunkt 127° krystallisirt. Das *Chlorhydrat* besteht aus sternförmig gruppirten stahlblauen Blättern, das *Chloroplatinat* $(C_{14}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$ aus bronzeglänzenden, schwer löslichen Nadeln. — *Azoamidotoluol* und

Anilinchlorhydrat geben beim Erhitzen mit Alkohol auf 160° einen rothen, dem Saffranin ähnlichen Farbstoff, der sich in Wasser mit rother, in conc. Salzsäure mit tiefblauer Farbe löst; durch Verdünnen wird letztere Lösung roth. — Die Paraorthoverbindung liefert einen violetten, die Toluolbenzolverbindung mit Ortho- resp. Paratoluidin einen violetten, resp. blauvioletten Farbstoff. Durch Zink werden diese Farbstoffe reducirt; die so erhaltenen farblosen Lösungen färben sich an der Luft sehr schnell. — Das bei der Reduction von *Metamidoazotoluol* erhaltene Basengemisch gab bei der Oxydation nach Zusatz von etwas Orthotoluidin die für *Paradiamidotoluol* characteristische grüne Färbung (vergl. Paradiamidotoluol). In den beschriebenen Körpern stehen deshalb die substituirenden Gruppen wahrscheinlich an den Stellen 1 (Methyl), 2, 5.

P. Griefs (1) stellte *Orthoazobenzoësäure* dar aus Orthonitrobenzoësäure mit Natriumamalgam. Zweckmäfsig arbeitet man in möglichst concentrirten alkalischen Lösungen unter Anwendung eines kleinen Ueberschusses von Natriumamalgam. Beim Ansäuern der verdünnten Lösung mit Essigsäure scheidet sich etwa vorhandene *Hydrazobenzoësäure* aus; auf Zusatz von Salzsäure zum kochenden Filtrat erhält man einen eigelben Niederschlag, der aus Nädelchen der Azobenzoësäure besteht. In Alkohol ist dieselbe ziemlich leicht löslich, in Wasser und Aether nur wenig, in Benzol gar nicht. Sie reagirt stark sauer, färbt Wolle und Seide gelb, schmilzt bei 237° unter theilweiser Zersetzung zu einem rothgelben Oel und verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen in einen neutralen sublimirbaren Körper, dessen hellgelbe Blättchen bei 260° noch nicht schmelzen. *Orthoazobenzoësaures Baryum* krystallisirt entweder in goldgelben glänzenden Nadeln $C_{14}H_8N_2O_4Ba$, $9H_2O$, oder in honiggelben grofsen Prismen $C_{14}H_8N_2O_4Ba$, $7H_2O$. Beide Salze sind in Wasser leicht, in Alkohol fast unlöslich. — Das nach Gerland (2) erhaltene Gemisch von Nitrobenzoësäuren bestand aus 17,4 Proc.

(1) Ber. 1877, 1868. — (2) JB. f. 1854, 414.

Ortho- und 1,8 Proc. *Paranitrobenzoësäure* neben *Metanitrobenzoësäure*; die von Fittica (1) beschriebene vierte Nitrobenzoësäure hat Griefs bei dieser Nitrirung nicht erhalten.

W. Klobukowsky (2) hat constatirt, dafs das schon von Doer (3) und von Schichuzky (4) dargestellte *Azonaphtalin* identisch ist mit Laurent's *Naphtase* (5), welche beim Erhitzen von *Nitronaphtalin* (1 Thl.) mit ungelöschtem Kalk (8 bis 10 Thl.) entsteht. Klobukowsky bestätigt die Angaben Schichuzky's, doch erhält man nach des Letzteren Methode nur sehr geringe Ausbeute an Azonaphtalin; lohnender arbeitet man, wenn man *Nitronaphtalin* (30 Thl.) mit *Zinkstaub* (600 Thl.) in flachen bedeckten Gefäfsen 8 bis 10 Stunden erhitzt, das Sublimat von Azonaphtalin abhebt und mit dem Rückstand diese Operation noch mehrmals wiederholt. So erhält man 3 bis 5 Proc. des angewandten Nitronaphtalins als Azoverbindung. Letztere, mehrmals sublimirt und mit Aether nnd Alkohol gewaschen, schmilzt bei 275° oder, nach Doer (6), welcher Seine alten Angaben (3) berichtigt, bei 278°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich, läfst sich Azonaphtalin aus Eisessig, dem etwas rauchende Salpetersäure zugesetzt wurde, umkrystallisiren, ebenso aus conc. heifser Salpetersäure. In rother rauchender Salpetersäure löst es sich mit blauvioletter Farbe, ebenso, ohne verändert zu werden, in conc. Schwefelsäure, was auch Doer bestätigt. Durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 250° wird Azonaphtalin verändert; beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure, wobei die Farbe der Lösung in Roth umschlägt, und mit Salpeterschwefelsäure wird es in amorphe Verbindungen verwandelt. Durch Natronlauge sowie durch Kaliumchlorat und Salzsäure wird Azonaphtalin nicht angegriffen, durch Kalihydrat bei der Schmelztemperatur in einen rothen sublimirbaren Körper übergeführt. *Brom* wirkt unter Wärmeentwicklung und Bildung einer gelben, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Masse auf Azo-

(1) JB. f. 1875, 565; f. 1876, 585; siehe auch diesen JB. unter *Nitrobenzoësäuren*. — (2) Ber. 1877, 570. — (3) JB. f. 1870, 561. — (4) JB. f. 1874, 673. — (5) Ann. Chem. Pharm. **59**, 384. — (6) Ber. 1877, 772.

naphtalin ein, die aus Nitrobenzol, Nitrotoluol und aus Anilin in mikroskopischen, nach öfterem Umkrystallisiren bei 275° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Bei Gegenwart von Jod bildet sich unter Bromwasserstoffentwicklung *Pentabromazonaphtalin* $C_{20}H_9Br_5N_2$, ein sehr schwer löslicher Körper, welcher aus Schwefelkohlenstoff in mikroskopischen sublimirbaren Nadeln vom Schmelzpunkt 320° krystallisirt und der sich in conc. Schwefelsäure unverändert mit rother Farbe löst. Concentrirte Salpetersäure wirkt nicht auf das Bromid ein, rauchende löst es mit rother Farbe. Es entsteht auch beim Erhitzen von Azonaphtalin mit Brom auf 260°. — Aus Nitronaphtalin durch alkoholisches Kali oder aus Naphtylamin durch Kaliumpermanganat die Azoverbindung darzustellen gelang nicht; im ersten Fall entstehen bei Destillation des trockenen schwarzen Reactionsproductes, mit Kochsalz gemengt oder nicht, wesentlich Naphtylamin und Ammoniak neben einer niedrig siedenden Base.

H. Wald (1) erhielt *Paradinitroazoxydiphenyl* :

$$(C_6H_4)_2(NO_2)N_2O(C_6H_4)_2NO_2$$

durch Einwirkung von Natriumamalgam (5procentig) auf in Alkohol suspendirtes *Paradinitrodiphenyl*. Die Azoxyverbindung, ein ziegelrothes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, läfst sich aus kochendem Anilin umkrystallisiren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 255°; in conc. Schwefelsäure löst sie sich mit tiefrother Farbe auf; mit conc. Salpetersäure liefert sie eine gelbe, in Aether und Alkohol unlösliche, in Benzol lösliche Substanz. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure oder durch Schwefelammonium bei 115° wird das Dinitroazoxydiphenyl in *Benzidin* verwandelt, welches nach Wald bei 122° schmilzt. — *Isodinitrodiphenyl* wird durch Natriumamalgam in *Iso-Dinitroazodiphenyl* $C_{24}H_{16}N_4O_4$ oder in eine Hydrazoverbindung $C_{24}H_{18}N_4O_4$ verwandelt. Dieses Reductionsproduct ist ein gelbes, in Alkohol schwer, in Chloroform und Benzol leicht lösliches krystallinisches Pulver, welches bei 187° schmilzt und sich in conc. Schwefelsäure mit braunrother Farbe löst.

(1) Ber. 1877, 187.

A. Baeyer und H. Caro (1) erhielten *Indol* beim Durchleiten durch glühende Röhren von *Aethylanilin* (Spuren), *Diäthyl-, Methyläthyl- Acetyläthylanilin* (etwas bessere Ausbeute), *Dimethylorthotoluidin* (ziemlich gute Ausbeute) und *Diäthylorthotoluidin* (reichliche Ausbeute). *Diäthylparatoluidin* lieferte kein Indol. Aus Diäthylorthotoluidin wurden auf folgende Weise 3 bis 5 Proc. reines Indol erhalten : die Dämpfe strichen schnell durch ein rothglühendes, 40 cm langes Porcellanrohr; es entwichen Ströme brennbaren Gases, das ölige, Blausäure, Aethyltoluidin, Indol, eine harzige Substanz und ein Nitril enthaltende Destillat wurde mit Natronlauge versetzt und im Dampfstrom destillirt, bis das Uebergehende durch salpetrige Säure nicht mehr roth gefärbt wurde. Das dem Destillat durch Aether entzogene Oel destillirt man nun mit Salzsäure, wobei Indol mit den Dämpfen übergeht und durch Extraction der Destillate mit Ligroïn gewonnen werden kann ; oder man schüttelt es mit Salzsäure, zieht mit Ligroïn aus und versetzt diesen Auszug mit einer Benzolpikrinsäurelösung. Die niederfallende Pikrinsäureverbindung wird mit Ligroïn gewaschen, aus Benzol umkrystallisirt und durch Ammoniak zersetzt.

M. Prud'homme (2) giebt in einer kurzen Notiz an, dafs es Ihm bereits im Jahre 1873 gelungen sei, die Synthese des *Indols* zu bewirken aus Anilin und Aethylenbromür durch Destillation von Zink mit dem Gemisch dieser Körper.

P. Schützenberger (3) erhielt *Indolin* $(C_8H_7N)_n$, als Er *Indigweifs* mit 2 Thl. krystallisirtem Barythydrat, 1,5 Thl. Zinkstaub und 10 Thl. Wasser 48 Stunden auf 180° erhitzte. Die unlösliche Masse, welche auch Zinkbaryt und Baryumcarbonat enthält, wird mit Alkohol ausgezogen und der amorphe Rückstand, den dieser braungefärbte Auszug beim Verdunsten hinterläfst, mit Zinkstaub erhitzt. Hierbei sublimirt Indolin in langen blafsgelben glänzenden Nadeln, welche sublimirtem Anthrachinon ähneln. Diese Krystalle schmelzen bei 245°, sind

(1) Ber. 1877, 692, 1262. — (2) Bull. soc. chim. [2] 28, 558. — (3) Compt. rend. 85, 147.

unlöslich in Wasser, mit blauer Fluorescenz in Aether und Alkohol löslich. Das in Alkohol schwer lösliche *Pikrat* hat die Formel $C_{16}H_{14}N_2$, $C_6H_3(NO_2)_3O$. In heifser Salzsäure löst sich Indolin; das *Chloroplatinat* ist ein brauner, körnig-krystallinischer Niederschlag. *Indolinsulfat* setzt sich in braunen Krystallen ab beim Stehen an der Luft der blau fluorescirenden Lösung von Indolin in conc. Schwefelsäure. Indolin sublimirt nur zum Theil unzersetzt, bald in anthracen-, bald in anthrachinonähnlichen Krystallen. — Neben Indolin findet sich in der Barytlösung, wenn man das Erhitzen zeitig unterbricht, ein Körper, der sich unter dem Einflufs der Luft in rothen Flocken absetzt, die Formel $C_{16}H_{12}N_2O$ besitzt und sich in verdünnter Salzsäure mit rother Farbe löst; durch Ammoniak wird er aus dieser Lösung abgeschieden. Aus Alkohol krystallisirt er in rothen Krystallkörnern.

E. von Sommaruga (1) erhielt *Isatindiamid* $C_{16}H_{12}N_4O_2$, *Oxydiimidodiamidoïsatin* $C_{16}H_{14}N_6O_3$ und *Desoxyimidoïsatin* $C_{16}H_{11}N_3O_2$, als Er alkoholische Lösungen von *Isatin* unter Abkühlen mit *Ammoniak* sättigte und dann 24 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzte. Die purpurviolett gefärbte heifse Flüssigkeit wird von den zu Büscheln gruppirten Nadeln getrennt und der Rückstand mit Alkohol, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, gewaschen; derselbe besteht aus den beiden zuerst angeführten Körpern, während das Desoxyimidoïsatin durch theilweises Verdunsten der alkoholischen Lösung als braunrothes Harz gewonnen wird. Zur Reinigung löst man das Harz in kalter Kalilauge, filtrirt von dem ungelösten Oxydiimidodiamidoïsatin und versetzt das Filtrat mit Salzsäure. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation gereinigt bildet *Desoxyimidoïsatin* ein der Farbe und dem Geschmack nach tanninähnliches Pulver, welches in Alkohol und heifsem Wasser sich leicht löst, mit Alkalien leicht lösliche Verbindungen liefert, mit Säuren dagegen sich nicht vereinigt. Es schmilzt bei 209° bis 210° unter Zersetzung und ist das Hauptproduct der Einwirkung von Ammoniak

(1) Ann. Chem. **190**, 367; vgl. auch die kurze Mittheilung von E. v. Sommaruga und E. Reichardt, Ber. 1877, 432.

auf Isatin. — Dem oben erwähnten schmutzig weiſsen krystallinischen Rückstand wird durch heiſses Wasser *Oxydiimidodiamidoïsatin* entzogen; die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Aus Alkohol krystallisirt diese Verbindung in groſsen Nadeln oder sehr spitzen Rhomboëdern; sie löst sich nicht in Alkalien, dagegen in Säuren, wahrscheinlich unter Bildung von Salzen; diese Lösungen werden durch Ammoniak nicht gefällt. Oxydiimidodiamidoïsatin bräunt sich bei 260° und schmilzt bei 295 bis 300°; es schmeckt anfangs süſs, dann kratzend bitter. — *Isatindiamid* reinigt man durch Lösen in verdünnter heiſser Salzsäure; in den Lösungen bleibt reines Chlorhydrat; die sich ausscheidenden gelben Krystalle, welche die Verunreinigungen mit niederreiſsen, werden noch mehrmals aus Salzsäure umkrystallisirt. Die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte, aus Alkohol umkrystallisirte Base bildet lichtgelbe, zu papierähnlicher Masse verfilzte Nadeln, die in Alkohol, Chloroform, Amylalkohol, Toluol, Schwefelkohlenstoff u. s. w. sich sehr schwer lösen und über 300° unter Zersetzung schmelzen. Die geschmacklose Base bildet, wie es scheint, nur basische *Salze*; das *Chlorhydrat* $C_{16}H_{12}N_4O_2$, HCl krystallisirt in eigelben, mikroskopischen, in Wasser fast unlöslichen Nadeln; das *Nitrat* $C_{16}H_{12}N_4O_2$, NO_3H ähnelt dem Chlorhydrat, es ist nur löslicher, ebenso das *Sulfat*. Ein Chloroplatinat konnte nicht erhalten werden. Durch Schwefelsäure wird Diamidoisatin nicht in Isatin übergeführt; durch Kaliumnitrit und Schwefelsäure scheint es in Diazokörper verwandelt zu werden. — Zur *Darstellung* von *Isatin* giebt E. v. Sommaruga folgende Vorschrift : 50 Thl. Indigo (60 bis 70 Proc. Indigblau enthaltend) werden fein gepulvert mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt; nun erhitzt man zum Kochen und trägt nach und nach, schlieſslich in gröſseren Portionen, 30 g Chromsäure in concentrirter Lösung ein. Man filtrirt wenn der Schaum groſsblasig geworden; der Rückstand wird 2 bis 3 Mal mit Wasser ausgekocht; aus den braunrothen Filtraten krystallisirt Isatin, mit wenig braunem Harz verunreinigt. Die Laugen concentrirt man durch Eindampfen; zweckmäſsiger schüttelt man sie zur Gewinnung des gelösten Isatins mit Aether

aus. Dieses wird durch Lösen in Kalilauge und fractionirte Fällung mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt (1). Die Ausbeute beträgt 16 bis 18 Proc., bei Anwendung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder von Kaliumpermanganat ist sie schlechter. — Auf Betrachtungen über die Constitution der oben besprochenen Körper mufs verwiesen werden.

Alkohole der Fettreihe.

A. Cahours (2) hat eine neue (3) Abhandlung über *Sulfinverbindungen der Fettreihe* veröffentlicht und den früher dargestellten Verbindungen neue entsprechende hinzugefügt. *Trimethylsulfinbromür* [$(CH_3)_3SBr$] erhält man auch durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Oxyd $(CH_3)_3SOH$ sowie von Jodmethyl auf Methylsulfür. Löst man es in Wasser, behandelt mit Silberoxyd und darauf mit Chlorwasserstoff, so entsteht das entsprechende *Trimethylsulfinchlorür* (4). Die Verbindung $[(CH_3)_2S(C_7H_7)Cl]_2PtCl_4$ entsteht als Nebenproduct bei der Einwirkung von Methylsulfür und Benzylbromid, wenn man das rohe, nach der Operation mit Wasser ausgezogene Trimethylsulfinbromür in der erwähnten Weise mit Silberoxyd und Chlorwasserstoff behandelt. Der neue Körper bildet Nadeln. — *Triäthylsulfinbromür* [$(C_2H_5)_3SBr$] und *Triäthylsulfinchlorür* [$(C_2H_5)_3SCl$] (5) lassen sich aus dem entsprechenden Oxyd $(C_2H_5)_3SOH$ mittelst Bromwasserstoff respect. Chlorwasserstoff gewinnen. Dieses bildet aufser dem bekannten Platindoppelsalz (5) auch ein *Golddoppelsalz* der Formel $(C_2H_5)_3SCl, AuCl_3$. Dasselbe zeigt goldgelbe lange Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in heifsem ziemlich löslich sind. *Quecksilberchlorid* ver-

(1) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 52, 11. — (2) Ann. chim. phys. [5] 10, 18. — (3) JB. f. 1865, 476 und f. 1875, 256; siehe auch Dehn, JB. f. 1869, 353. — (4) JB. f. 1865, 477. — (5) JB. f 1865, 480 u. 481.

bindet sich gleichfalls mit dem Chlorür zu atlasglänzenden Nadeln. — Sowie Jodmethyl auf *Schwefeläthyl* unter Bildung einer Methyldiäthylsulfinverbindung (1) einwirkt, so reagirt Jodpropyl damit unter Bildung einer Propyldiäthylsulfinverbindung ein. Man erhitzt zu dem Ende in verschlossenen Röhren mehrere Tage hindurch auf 110 bis 120°. Mittelst Umwandlung des erhaltenen Jodürs in das Chlorür läfst sich daraus das *Propyldiäthylsulfinplatinchlorid* [$(C_3H_7(C_2H_5)_2SCl)_2$, $PtCl_4$] gewinnen. — Rhodanäthyl setzt sich mit Jodäthyl unter Entstehung von *Triäthylsulfinjodür* (2) um. — Erhitzt man Aethylenbromür mit Schwefeläthyl mehrere Tage hindurch auf 125°, so bildet sich analog dem Vorgange zwischen Methylenjodür und Methylsulfür (3) Aethylensulfür (C_2H_4S) neben Triäthylsulfinbromür :

$$3\,S(C_2H_5)_2 + C_2H_4Br_2 = 2\,S(C_2H_5)_3Br + C_2H_4S.$$

— Auch die Jod- und Schwefelverbindungen des Propyls und des Butyls vereinigen sich unter respect. Bildung von *Tripropylsulfinjodür* und Tributylsulfinjodür. Aus diesen lassen sich durch Silberoxyd und später Chlorwasserstoff und Platinchlorid die entsprechenden Platindoppelsalze darstellen. *Tripropylsulfinplatinchlorid* [$((C_3H_7)_3SCl)_2$, $PtCl_4$] und *Tributylsulfinplatinchlorid* [$[(C_4H_9)_3SCl]_2$, $PtCl_4$] bilden krystallisirte Verbindungen. Es lassen sich gleichfalls gemischte Schwefelderivate aus Schwefelpropyl- und -butyl mit Jodmethyl und -äthyl bereiten. — Ueber *Tellurverbindungen*, die den besprochenen theilweise analog sind, wurde bereits früher (4) berichtet. Bringt man Tellurmethyl mit Jodäthyl zusammen, so entsteht *Dimethyläthyltellurinjodür* [$Te(CH_3)_2C_2H_5J$], eine krystallinische Substanz.

A. Saytzeff (5) berichtet über die Bildung und Eigenschaften *ungesättigter Alkohole.*

A. Bannow (6) berichtet über die Darstellung und Verwendung von *Alkoholpräparaten* im Grofsen.

(1) JB. f. 1865, 488. — (2) JB. f. 1865, 481. — (3) JB. f. 1875, 256. — (4) JB. f. 1865, 476 ff. — (5) Ber. 1877, 1602 (Corresp.). — (6) Dingl. pol. J. 226, 299; Monit. scientif. [3] 7, 1034.

P. Behrend (1) hat Seine (2) Untersuchungen über das Verhalten von *Sulfurylchlorid gegen Alkohole* ausführlich mitgetheilt.

Nach E. Blankenhorn (3) entstehen bei der Einwirkung von *Alkoholen* auf *Sulfocyansäure* in statu nascendi (aus Sulfocyankalium in alkoholischer Lösung mit Phosphorchlorür oder Salzsäure) die Aether der geschwefelten *Allophansäure*. — Der Aethyläther der geschwefelten Allophansäure *(Disulfoallophansäureäthyläther)* (4) :

$$\begin{matrix} CS\diagup NH_2 \\ \diagdown NH \\ CO\diagup \\ \diagdown S \, . \, C_2H_5 \end{matrix}$$

wird am besten durch Zutropfen von Phosphorchlorür, einfacher alkoholischer oder concentrirter wässeriger Salzsäure zu einer heifsen concentrirten Lösung von Sulfocyankalium in Aethylalkohol erhalten. Wird die Mutterlauge nach dem Abfiltriren vom Chlorkalium bis auf den sechsten Theil eingedampft, so scheidet sich beim Erkalten eine Menge kleiner Nadeln ab, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und mit kaltem Wasser zur Entfernung des unveränderten Rhodankaliums ausgewaschen werden. Der aus Wasser umkrystallisirte und schliefslich aus Aether gereinigte Körper bildet weifse seideglänzende, äufserst leichte Krystallnadeln, die geruchlos sind und einen bittern Geschmack besitzen. Er ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in heifsem, unlöslich in kaltem Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 170 bis 175°, bei welcher Temperatur Zersetzung eintritt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf etwa 150° liefert er Sulfoharnstoff (Schmelzpunkt 167°), in der Kälte wird Harnstoff, Aethylmercaptan und Sulfoharnstoff gebildet :

$$\left[C_4H_8N_2S_2O + 2\,NH_3 = CO{}^{NH_2}_{NH_2} + CS{}^{NH_2}_{NH_2} + C_2H_5SH\right].$$

(1) J. pr. Chem. [2] **15**, 23. — (2) JB. f. 1876, 330. — (3) J. pr. Chem. [2] **16**, 358; Ber. 1877, 445. — (4) Der Körper wurde schon von L. Löfsner (JB. f. 1873, 295) dargestellt, der ihm die Formel $C_8H_{18}N_4S_4O$ gab.

Anilin bewirkt die Bildung von Aethylmercaptan, Sulfoharnstoff und Diphenylharnstoff; Barythydrat und Aetzkali ergeben gleichfalls Mercaptan und Sulfoharnstoff neben den entsprechenden Carbonaten. Gegen Metallsalze zeigt der in Alkohol von 50 Proc. gelöste Aether folgende Reactionen : Eisenchlorid, Nickelsulfat, Kobaltnitrat, Chlor-, Brom-, Jodkalium geben keine Fällungen; Silber-, Quecksilber-, Wismuthnitrat erzeugen weifse, beim Erwärmen schwarz werdende Niederschläge, Quecksilberchlorid und molybdänsaures Ammon weifse Fällungen, von denen die erstere beim Kochen sich nicht verändert, aber auf Zusatz von Ammoniak sich schwärzt, die zweite sich durch Reduction der Molybdänsäure zu Oxyd mit schön blauer Farbe löst. Kupfersulfat fällt einen schmutzig-grünen, beim Kochen braun werdenden Niederschlag. Die alkoholischen Mutterlaugen vom Disulfoallophansäureäthyläther enthalten *Xanthogenamid* neben geringeren Mengen von *Carbonylsulfoäthylamin.* — Bei der Einwirkung von Sulfocyansäure auf *Methylalkohol* bildet sich der Hauptsache nach bei 95 bis 98° schmelzendes *Carbonylsulfomethylamin,* $CO{NH_2 \atop S.CH_3}$, neben weniger *Methylxanthogenamid* $CS{NH_2 \atop O.CH_3}$. — Das Carbonylsulfomethylamin ist wenig in Alkohol und Wasser, leicht in Aether löslich, woraus es in grofsen monoklinen, fettig sich anfühlenden Prismen krystallisirt; beim Erhitzen mit Ammoniak liefert es Methylmercaptan und Harnstoff, mit Anilin Methylmercaptan und Diphenylharnstoff. Seine Lösung in etwa 20 Proc. Alkohol enthaltendem Wasser reagirt neutral und giebt mit Eisenoxydsalzen keine Rhodanreaction; salpetersaures Silber, Quecksilberchlorid, Kupfersulfat liefern weifse, Quecksilberchlorid, Thalliumhydroxyd gelbe, beim Kochen sich nicht verändernde Fällungen. — Ein *Isobutylmonosulfurethan,* $C_5H_{11}NSO$, konnte durch Einwirkung von wässeriger Sulfocyankaliumlösung auf mit Salzsäure gesättigten Isobutylalkohol als eine schwach gelbroth gefärbte ölige Flüssigkeit erhalten werden, die in eine Kältemischung gebracht bei 6° erstarrt und bei 10° wieder zu schmelzen beginnt. Sie ist wahrscheinlich ein Gemenge zweier Isomeren.

Lorin (1) setzte Seine (2) Untersuchungen über die Zersetzung der Ameisensäureäther *mehratomiger Alkohole* (aus Alkohol und entwässerter Oxalsäure) fort und erhielt für Seine Ansicht sprechende Resultate bei *Dulcit*, *Quercit* und *Inosit*; beim Erhitzen von Oxalsäure mit *Rohrzucker*, *Traubenzucker*, *Milchzucker* oder *Sorbin* trat Zerstörung der Substanz ein.

O. Witt (3) führt an, dafs *Aethylalkohol* im Steinkohlentheer vorkomme. Die Menge des Alkohols schätzt er auf 2 Prom. des Benzols.

A. Eltekoff (4) untersuchte das Verhalten *einiger Aether gegen verdünnte Schwefelsäure* und fand, dafs *Aethyläther* und *Aethylisamyläther* kaum verändert werden, dafs jedoch *Isopropyläthyloxyd, Allyläthyloxyd* und *Aethylpropargyloxyd* leicht in die entsprechenden Alkohole verwandelt werden.

Ch. Friedel (5) setzte Seine (6) Untersuchungen über *Monochlormethyläther*, $CH_2Cl\text{-}O\text{-}CH_3$, fort. Der Siedepunkt desselben liegt bei 59,7° (759 mm Ba.), Wasser zersetzt ihn in Salzsäure, Methylalkohol und *Trioxymethylen*, Alkalien liefern dieselben Producte (resp. Formaldehyd), alkoholisches oder wässeriges Ammoniak *Hexamethylenamin*. Mit Kaliumacetat entsteht das bei 117 bis 118° siedende *Acetat* $CH_2\langle{}^{C_2H_3O_2}_{O\,.\,CH_3}$, welches mit Wasser eine ähnliche Zersetzung wie der Monochlormethyläther erleidet.

V. Meyer (7) erhielt durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigäther einen Körper von der Formel $C_6H_9O_4H$. Die Reaction geht am besten derartig von Statten, dafs man eine Lösung des Aethers in stark verdünnter Kalilauge mit salpetrigs. Kalium mischt und unter Abkühlung langsam Schwefelsäure hinzubringt. Man übersättigt nach der Operation mit Kali, säuert an und zieht mit Aether aus. Dieses hinterläfst nach

(1) Compt. rend. **84**, 1186; Bull. soc. chim. [2] **27**, 548. — (2) JB. f. 1876, 328. — (3) Ber. 1877, 2227 (Corresp.). — (4) Ber. 1877, 1902 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **28**, 560 (Corresp.). — (5) Compt. rend. **84**, 247. — (6) JB. f. 1875, 258. — (7) Ber. 1877, 2076.

dem Abdunsten ein durchsichtiges, nicht destillirbares Oel, das im Vacuum getrocknet werden kann und den neuen Körper darstellt. Derselbe mischt sich nicht mit Wasser, sinkt in demselben unter, löst sich in Alkalien mit tief gelber Farbe und giebt mit Phenol und Schwefelsäure eine tief orangerothe Lösung, aus welcher Wasser goldgelbe Flocken fällt.

P. Claesson (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Aethylmercaptan* ausführlich veröffentlicht und fortgesetzt. — Um rohes Mercaptan zu reinigen, wird die Natriummercaptidverbindung dargestellt und durch Filtration oder Schütteln mit Benzol oder anderen Kohlenwasserstoffen von Aethylsulfid befreit, dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und destillirt. — Mercaptan und in noch höherem Grade die Alkalimercaptide wirken stark reducirend, z. B. wird dadurch Nitrobenzol leicht in *Azobenzol* verwandelt. — *Thalliummercaptid*, $C_2H_5 . S . Tl$, entsteht beim Schütteln einer Lösung von kohlensaurem Thallium mit Mercaptan als ein gelber käsiger Niederschlag, der in Wasser etwas mit alkalischer Reaction löslich ist; in den Salzen des Thalliums mit stärkeren Säuren erzeugt Mercaptan keinen Niederschlag. Von Säuren wird die Verbindung zersetzt unter Mercaptanentwicklung. Von Luft wird dieselbe in der Kälte langsam, beim Erhitzen schneller oxydirt. — *Eisenmercaptid*, $Fe(S . C_2H_5)_2$ (?), wird beim Versetzen einer alkoholischen Eisenchloridlösung mit Mercaptan und Ammoniak als schwarze schleimige Masse erhalten, welche beim Erhitzen mit Wasser in Mercaptan und Eisenoxydulhydrat zerfällt; Eisenoxydsalze werden von Mercaptan leicht zu Oxydulverbindungen reducirt. — *Nickelmercaptid*, $Ni(S . C_2H_5)_2$, auf dieselbe Weise wie die vorige Verbindung erhalten, bildet nach dem Trocknen ein schön chokoladenbraunes Pulver, welches von heißem Wasser keine Zersetzung erleidet. — *Kobaltmercaptid*, $Co(S . C_2H_5)_2$, wird direct beim Schütteln von Mercaptan mit essigsaurem Kobalt als ein schleimiger Niederschlag erhalten, der im Gegensatz zu allen anderen Mercaptiden selbst von

(1) J. pr. Chem. [2] 15, 193. — (2) JB. f. 1876, 334.

rauchender Salpetersäure nur schwierig oxydirt wird. — *Quecksilbermercaptid* wird am besten durch Schütteln einer Lösung von Quecksilbercyanür mit Mercaptan in weifsen, langen, biegsamen, verfilzten Nadeln erhalten. Beim Erhitzen setzt sich das Mercaptid als farb- und geruchloses Oel zu Boden. — Von den Platinmetallen geht Mercaptan nur mit Platin, Palladium und Rhodium Verbindungen ein, auf die niederen Oxydationsstufen von Iridium, Ruthenium und Osmium wirkt es gar nicht ein, auf die höheren nur reducirend. Claesson will auf die Verschiedenheit dieses Verhaltens hin eine *Trennungsmethode der Platinmetalle* begründet wissen, welche namentlich von Nutzen sein könnte um Platin absolut frei von Iridium zu erhalten oder kleine Mengen Platin von den Osmium-Iridiummetallen zu trennen. — *Palladiummercaptid* (Formel?) ist ein schön gelbes Pulver, welches beim Erhitzen unter Schmelzen des Palladiums verglimmt. — *Rhodiummercaptid*, $Rh_2(S . C_2H_5)_6$, aus Rhodiumsesquioxydverbindungen, ist ein gelber Niederschlag. — *Wismuthmercaptid* schmilzt bei 79°. — *Kohlenmercaptide* nennt Er diejenigen Substanzen, die durch Einwirkung von Natriummercaptid auf die Chlorkohlenstoffe CCl_4, C_2Cl_6 und C_2Cl_4 entstehen. — *Kohlentetramercaptid*, $C(S . C_2H_5)_4$, ist ein lichtgelbes, eigenthümlich riechendes Oel von 1,01 spec. Gew., das nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. — *Dikohlenhexamercaptid*, $C_2(S . C_2H_5)_6$, bildet ein schweres, beinahe farbloses, übelriechendes Oel, welches erst bei hohen Kältegraden fest wird. *Dikohlentetramercaptid*, $C_2(S . C_2H_5)_4$, wird in sehr schönen, bei 54° schmelzenden Rhomboëdern von schwachem Geruch erhalten, wenn Natriummercaptid mit C_2Cl_4 auf 100° erhitzt wird. — Die Kohlenmercaptide werden durch rauchende Salpetersäure zu Kohlensäure und Aethylsulfonsäure oxydirt.

Fr. Kessel (1) erhitzte Brom (8 Mol.) mit *Aethylidenoxychlorid* in Röhren während 10 Stunden auf 100°, 150 bis 190°, 190 bis 210°, bis sich Verkohlung zeigte. Das syrupförmige Reactionsproduct liefs sich durch einmalige Destillation in drei

(1) Ber. 1877, 1667.

Fractionen zerlegen, von denen I. (130 bis 190°) einen *Octobromäther*, $C_4H_2Br_8O$, enthielt. Es ist dieser eine dickliche, schweifsartig riechende, an der Luft kaum rauchende Flüssigkeit, die in Wasser nicht löslich ist, jedoch beim Stehen damit, rascher beim Kochen Zersetzung erleidet. II. (190 bis 240°) bestand gröfstentheils aus einem *Tetrabromäthan* $C_2H_2Br_4$, das leicht in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff löslich ist und daraus in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt. In Wasser ist es unlöslich. Es schmilzt bei 52° und siedet bei 220°. Dieser Körper ist vielleicht identisch mit demjenigen, den C. Bourgoin (1) aus Dibrombernsteinsäure und C. Bourgoin und Reboul (2) aus normaler Pyroweinsäure durch Erhitzen mit Brom und Wasser erhielten. III. (240 bis 280°) enthielt vielleicht Tribromacetylbromür, wenigstens gab diese Fraction mit Wasser Tribromessigsäure. — Bei der Behandlung von *Aethylidenoxychlorid* mit 2 Mol. Brom oder beim Sättigen desselben bei 115 bis 120° erhielt Er eine syrupförmige, schwach gelbliche Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich mit Wasser zersetzt. Sie hatte die Zusammensetzung eines *Tetrabromäthers* $C_4H_6Br_4O$, wahrscheinlich

$$\begin{array}{cc} CH_2 . Br & CH_2Br \\ | & | \\ CH . Br & CH . Br \\ \diagdown & \diagup \\ & O \end{array}$$

— Kessel (3) hat auch die Einwirkung von Jod auf *Aethylidenoxychlorid* studirt.

H. Grosheintz (4) erhielt bei der Darstellung von *Glycol* aus Aethylenbromür, $C_2H_4Br_2$, und Kaliumcarbonat nach Hüfner und Zeller (5) neben Kohlensäure eine beträchtliche Menge *Bromäthylen* C_2H_3Br :

$$2 C_2H_4Br_2 + K_2CO_3 = 2 C_2H_3Br + CO_2 + 2 KBr + H_2O.$$

A. Renard (6) untersuchte das Verhalten des elektrolyti-

(1) JB. f. 1873, 567. — (2) Bull. soc. chim. [2] **27**, 348. — (3) Ber. 1877, 1676. — (4) Bull. soc. chim. [2] **28**, 57. — (5) JB. f. 1875, 265. — (6) Compt. rend. **84**, 352.

schen Sauerstoffs gegen *Glycol* und erhielt dabei neben Ameisensäure Glycolsäure und *Glycerinaldehyd* (nach A. Henninger (1) wahrscheinlich *Trioxymethylen*) einen nicht gährungsfähigen Zucker, der auch bei der Elektrolyse von Glycerin (2) auftrat.

Ueber die Arbeit von A. Wurtz (3) über ein *polymeres Aethylenoxyd* wurde schon früher (4) berichtet.

H. Greene (5) erhielt *Aethylenoxyd* beim Erhitzen von trockenem Silberoxyd mit Aethylenjodür auf 150° oder Aethylenbromür auf 250°, auch gelang es Ihm, diesen Körper beim Erhitzen von Aethylenbromür oder Chloräthylenjodür mit Natriumoxyd, Na_2O, auf 180° zu gewinnen.

M. Kaschirsky (6) giebt an, dafs bei der Destillation von *Glycolchlorhydrin* [$C_2H_4(OH)Cl$] über Zinkoxyd oder Bleioxyd *Acetaldehyd* entstehe; bei der Einwirkung von Kali bei 160 bis 180° erhielt Er *Aethylenoxyd.*

G. Niederist (7) schlägt für die Darstellung von *Isopropylalkohol* (8) vor, Isopropyljodür (20 bis 25 g) mit der 20-fachen Menge Wasser in einer verschlossenen Champagnerflasche etwa 40 Stunden in kochendem Wasser zu erhitzen.

Derselbe (9) fand den Siedepunkt des von Carius (10) entdeckten, aus Natriummercaptid und Jodmethyl nach der Methode von A. Saytzeff (11) dargestellten *Methyläthylsulfids,* $CH_3 . S . C_2H_5$, bei 64°, das spec. Gew. 0,837 bei 0°; mit rauchender Salpetersäure entstand daraus ein in Wasser löslicher Syrup von der Zusammensetzung $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!SO + HNO_3$, $\left(\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!S\begin{matrix}OH\\O . NO_2\end{matrix}\ ?\right)$, woraus mit kohlens. Baryum der Körper $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!SO$ als ein farbloses und geruchloses Oel erhalten wurde. — *Disulfäthylmethan (Methylenmercaptid)* $CH_2(S . C_2H_5)_2$, ein farbloses, übelriechendes,

(1) Ber. 1875, 1845; 1876, 449; 1877, 495. — (2) JB. f. 1875, 270; f. 1876, 482. — (3) Ann. chim. phys. [5] **11**, 228. — (4) JB. f. 1876, 338. — (5) Compt. rend. **85**, 624. — (6) Ber. 1877, 1104 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **28**, 350 (Corresp.). — (7) Ann. Chem. **186**, 391. — (8) Flawitzky, JB. f. 1875, 268. — (9) J. pr. Chem. [2] **15**, 174. — (10) JB. f. 1861, 594. — (11) JB. f. 1866, 528.

bei 184° unzersetzt destillirendes Oel von 0,987 spec. Gew. bei 20° und *Trisulfäthylmethan (Methyltrimercaptid)*, $CH(S . C_2H_5)_3$, ein gelbes, nicht unzersetzt siedendes Oel, wurden aus Natriummercaptid und Methylenjodür resp. Chloroform dargestellt und lieferten bei der Oxydation mit Salpetersäure Aethylsulfonsäure.

H. Klinger (1) erhielt nach zwanzigstündigen Erhitzen von *Jodmethyl* (2 Mol.) mit Schwefel (1 Mol.) auf 160 bis 190° eine schwarze ölige Masse, aus der sich mit Wasser *Trimethylsulfinjodür* (2) ausziehen liefs. Es schied sich in grofsen gebräunten Prismen ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Die freie Base ist ein schweres isonitrilartig riechendes Oel, welches sich in Wasser in allen Verhältnissen löst. Die Lösung, welche durch Kochen keine Zersetzung erleidet, reagirt stark alkalisch und liefert mit den Salzlösungen der schweren Metalle gefärbte Niederschläge. An der Luft zieht sie Kohlensäure an und bildet ein in stabförmig aneinandergereihten Täfelchen krystallisirendes *Carbonat*. Das in Aether und Alkohol sehr wenig lösliche *Jodhydrat* krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in weifsen, fächerförmig vereinigten Prismen. Das *Chlorhydrat*, der Jodverbindung ähnlich, wie das in Nadeln anschiefsende *Sulfat* sind sehr zerfliefslich, das *Benzoat* bildet weifse, concentrisch gruppirte Nadeln, die leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich sind. — Ein *Quecksilberdoppelsalz* scheidet sich aus conc. Lösungen in derben durchsichtigen Prismen ab, das *Goldchloriddoppelsalz* $(CH_3)_3SAuCl_4$ löst sich leicht in Wasser und krystallisirt in kurzen dicken Säulen. — Die *Platinverbindung* $(CH_3)_3S . Cl . PtCl_4$, nach Cahours und Schöller (2) Prismen, krystallisirt nach Klinger aus Wasser in schön ausgebildeten Combinationen von Würfel und Octaëder.

E. Linnemann (3) fand, dafs weder nascirendes *Propylen* aus Propylenbromür, Zink und Wasser sich direct mit Wasser, noch mit nascirendem Wasser (Propylenbromür, Zink, Kali und

(1) Ber. 1877, 1880. — (2) Cahours, JB. f. 1865, 486; Dehn, daselbst, 479; Schöller, JB. f. 1874, 453. — (3) Ber. 1877, 1111; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 75, 906.

Wasser) zu *Propylalkohol* resp. *Isopropylalkohol* vereinige, entgegen den Angaben von V. Meyer, J. Barbieri und Fr. Forster (1).

O. Hartmann (2) hat, entgegen den Angaben von O. Völker (3), aus 125 g Propylenbromür (Siedepunkt 141°) beim $3^1/_2$tägigen Kochen mit 87,7 g kohlensaurem Kali und 1,5 l Wasser (das Bromür war hierbei bis auf 4 g verschwunden) nur 5 g *Propylenglycol* (Siedepunkt 189°) darstellen können.

O. Lange (4) hat Seine (5) Untersuchung über die Ueberführung von *Glycerin in Aceton* ausführlich mitgetheilt.

W. R. H. (6) erhielt aus Aluminiumchlorid und Glycerin *Allyljodid*.

C. Kossmann (7) will durch Behandeln von *Glycerin*, *Cellulose*, *Gummi* mit Eisenblechstücken, die dem Licht und der Luft ausgesetzt waren, oder mit einigen Oxydationsmitteln ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4) *Glycose* erhalten haben. Zum Nachweis des Zuckers bediente Er sich der Fehling'schen Lösung. — Hierauf weist L. Liebermann (8) nach, dafs die von Kossmann bemerkten Reductionen der Fehling'schen Lösung nicht von der Einwirkung der Glycose auf dieselbe stammen, sondern der Wirkung der betreffenden Metallverbindungen (Eisenoxydul-, Mangansalz, Chromoxyd) zuzuschreiben sind, welche sich in Glycerin u. s. w. gelöst hatten. (Vergl. die Versuche von J. Puls in diesem Bericht S. 525.)

F. Hefs und J. Schwab (9) erhielten bei der Einwirkung alkoholischen Kali's auf *Nitroglycerin*, *Nitrostärke*, *Nitromannit* und *Nitrozucker* Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Kaliumacetat, Kaliumformiat und einen braunen, dem Aldehydharz ähnlichen Körper.

Ch. Göttig (10) hat beim mehrtägigen Einleiten von trocke-

(1) Ber. 1877, 180. — (2) J. pr. Chem. [2] 16, 383. — (3) JB. f. 1876, 342. — (4) Inauguraldissertation. Marburg 1877. — (5) JB. f. 1873, 323. — (6) Chem. News 35, 287. — (7) Bull. soc. chim. [2] 28, 246. — (8) Ber. 1877, 2095. — (9) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 75, 702. — (10) Ber. 1877, 1817.

nem Salzsäuregas in eine auf 100° erwärmte Lösung von Salicylsäure in *Glycerin* den *Salicylsäureglycerinäther*,

$$C_6H_4\begin{cases}OH \\ CO.O.C_3H_5(OH)_2\end{cases},$$

erhalten. Derselbe bildet eine farblose, fast geruchlose, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Flüssigkeit von 0,13655 spec. Gewicht. Beim Destilliren im Vacuum geht er unzersetzt über, er besitzt ein bedeutendes Dispersionsvermögen.

Hanriot (1) fand, daſs *Chlorhydrin* (aus Glycerin und Salzsäure) bei 159° unter einem Druck von 100 mm und bei 213° unter gewöhnlichem Atmosphärendruck siedet. Beim Vermischen mit einer conc. wässerigen Lösung von Cyankalium bildet es das Nitril einer *Dioxybuttersäure* (s. unter Säuren in diesem Bericht).

A. Claus und G. Stein (2) fanden, daſs die schlechte Ausbeute der Darstellung von *Epichlorhydrin* aus Dichlorhydrin (30 Proc. statt 71,7) daher rührt, daſs die Hälfte des in Reaction gebrachten Dichlorhydrins zu *Glycerin* regenerirt wird. Dieselben (2) studirten die Einwirkung von Natrium auf *Epichlorhydrin* und erhielten neben Acroleïn einen schon von Hübner und Müller (3) bemerkten, gegen 220 bis 230° siedenden Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_2$ (oder $C_6H_{10}O_2$).

J. Puls (4) theilte eine Untersuchung über *Metallglyceride* mit. (Auſser älteren Beobachtungen von Scheele (5), Chevreul (6) und Pelouze (7), nach denen Glycerin Bleioxyd, Baryt, Strontian, Kalk, Kali und Natron aufnimmt, lagen noch neuere Untersuchungen von H. Schiff (8) über die Verbindungsfähigkeit des Alkohols mit arseniger Säure, P. Schottländer (9) über Diglycerin-Natrium-Manganit sowie Triglycerin-Strontium-Manganit und E. Letts (10) über Mononatriumglycerinat vor.) *Kaliumeisenglycerid*, aus Eisensalzen, Kalilauge und entwäs-

(1) Bull. soc. chim. [2] **27**, 256. — (2) Ber. 1877, 556. — (3) JB. f. 1870, 474. — (4) J. pr. Chem. [2] **15**, 83. — (5) Opuscula **2**, 175. — (6) Recherches sur les corps gras S. 209. — (7) Ann. chim. phys. **63**, 20. — (8) JB. f. 1861, 667. — (9) JB. f. 1870, 466. — (10) JB. f. 1872, 325.

sertem Glycerin dargestellt, bildet eine rothe Lösung, aus der sich oft ohne sichtbre Gründe das Eisenoxyd abscheidet. Die Haltbarkeit hängt von der Concentration und dem Mengenverhältnifs der einzelnen Bestandtheile ab. Concentrirte Lösungen werden durch Erhitzen nur zum Theil gefällt, verdünnte vollständig, Kohlensäure ruft immer völlige Fällung des Eisenoxyds hervor, die Wirkung des Schwefelkaliums kann durch sehr viel Glycerin vollständig gehindert werden. Einige Salze (1), wie Chlorkalium, schwefels., salpeters. und chlors. Kalium, essigs. und weins. Kalium, ferner Kalkspath, Flufsspath, Witherit oder Schwerspath in Pulverform bewirken gleichfalls ein Gerinnen, während Kaliwasserglas, arsensaures und arsenigsaures Kali die entgegengesetzte Wirkung ausüben. — *Kaliumuranglycerid* verhält sich ebenso. — *Kaliumkupferglycerid* giebt blaue, sehr beständige Lösungen, aus denen das Kupferoxyd nicht durch Kaliumsulfat oder Chlorkalium, wohl aber durch Zusatz von sehr viel kohlens. Kali zu einer sehr verdünnten Lösung gefällt wird. Bei der Dialyse geht kein Kupferoxyd in die äufsere Flüssigkeit über. Der Gehalt an Kupferoxyd hängt von der Concentration der Lösung und dem Verhältnifs zwischen Kali und Glycerin ab :

I.

Wenn 100 Gewichtstheile der Lösung enthalten an Glycerin,	so löst ein Molekül Glycerin [92 Thl.] + 1 Mol. K_2O folgende Mengen CuO :
0,19	7,0
0,49	51,4
0,75	62,3
0,96	67,9
1,85	73,7
2,10	73,6
3,86	73,3
4,22	73,6
5,80	73,4

(1) JB. f. 1861, 75.

II.

Wenn 100 Gewichtstheile der Lösung enthalten an Glycerin,	so löst ein Molekül Glycerin [92 Thl.] + 2 Mol. K_2O folgende Mengen CuO :
0,20	29,4
0,51	65,4
0,72	71,6
0,96	71,4
1,80	73,6
2,56	74,7
4,47	75,8

III.

Wenn 100 Gewichtstheile der Lösung enthalten an Glycerin,	so löst ein Molekül Glycerin [92 Thl.] + 3 Mol. K_2O folgende Mengen CuO :
0,20	47,7
0,48	72,2
0,72	72,7
0,94	73,4
1,74	73,2
2,58	74,5
4,15	75,0
4,15	75,1

Bei 1 Mol. Glycerin + 6 Mol. K_2O lösten 92 Thl. Glycerin einer 3,66 procentigen Lösung gerade 79,3 = 1 Mol. CuO. In absolutem Alkohol waren hierzu nur 4 Mol. K_2O in einer 1,97-procentigen Lösung nothwendig. — Folgende Tabelle läſst bei verdünnten Lösungen erkennen, in welchem Verhältniſs das Wachsen des gelöst werdenden Kupferoxyds mit der Steigerung des Kalis steht :

IV.

Wenn 100 Gewichtstheile der Lösung enthalten an Glycerin,	so löst 1 Mol. Glycerin an CuO	bei Gegenwart von folgenden Molekülen K_2O :
0,19	7,0	1
0,20	29,4	2
0,20	47,7	3
0,20	53,9	4
0,20	59,9	6
0,20	64,6	8.

Kalium-Wismuth-Glycerid verhält sich ähnlich wie die vorige Verbindung. Gelöst wurden in einer Lösung von

4,08 Proc. Glycerin von 92 Glycerin + 3 Mol. H_2O : 50,1 Bi_2O_3
1,28 " " " " " " : 23,7 "
0,20 " " " " " " : 6,8 "
3,46 " " " " " + 4 Mol. K_2O : 49,6 "
3,33 " " " " " + 6 Mol. K_2O : 42,3 "
2,85 " " " " " " : 38,6 "
1,08 " " " " " " : 30,0 "

Ueber die Löslichkeit von *Baryumglycerid*, *Strontiumglycerid* und *Calciumglycerid* erhielt Er folgende Resultate :

Lösungsvermögen des Glycerins für Baryt :

100 Gewichtstheile der Lösung enthalten an Glycerin	Gewicht des gelösten BaO	Gewicht des gelösten BaO nach Abzug des vom Wasser gelösten	Ein Mol. Glycerin [92 Thl.] löst folgende Mengen BaO
35,94	12,71	11,27	28,9
27,35	10,20	8,45	27,9
24,14	8,85	6,99	26,5
19,89	7,75	5,51	25,5
15,90	6,62	4,45	25,7
12,09	5,54	3,24	24,7
7,96	4,51	2,06	23,8
3,97	3,62	1,03	23,8
2,97	3,40	0,79	24,3
1,90	3,18	0,53	24,2
1,00	2,98	0,25	22,8
0,74	2,84	0,17	21,3
0,00	2,79	0,00	0,00

Demnach befinden sich in Lösung :

$$BaO + 5 (C_3H_8O_3) \text{ bis } BaO + 6 (C_3H_8O_3).$$

Lösungsvermögen des Glycerins für Strontian :

100 Gewichtstheile der Lösung enthalten an Glycerin	Gewicht des gelösten SrO	Gewicht des gelösten SrO nach Abzug des vom H_2O gelösten	Ein Mol. Glycerin [92 Thl.] löst folgende Mengen SrO
41,74	5,230	4,930	10,8
30,41	3,040	2,660	8,0
20,18	1,920	1,480	6,7
15,67	1,550	1,080	6,4
9,87	1,130	0,540	5,6
5,05	0,800	0,270	5,3
1,01	0,566	0,006	5,4
0,00	0,560	0,000	0,0

Demnach befinden sich in Lösung :

$SrO + 10 (C_3H_8O_3)$ bis $SrO + 20 (C_3H_8O_3)$.

Lösungsvermögen des Glycerins für Kalk (1) :

100 Gewichtstheile der Lösung enthalten an Glycerin	Gewicht des gelösten CaO	Gewicht des gelösten CaO nach Abzug des vom Wasser gelösten	Ein Mol. Glycerin [92 Thl.] löst folgende Mengen CaO
51,15	1,484	1,364	2,5
37,91	0,852	0,761	1,9
26,97	0,595	0,488	1,7
10,00	0,370	0,237	2,1
5,00	0,240	0,100	1,8
2,86	0,196	0,052	1,7
2,50	0,192	0,048	1,8
2,00	0,186	0,041	1,9
0,00	0,148	0,000	0,0

Demnach befinden sich in Lösung :

$CaO + 22 (C_3H_8O_3)$ bis $CaO + 34 (C_3H_8O_3)$.

Natriumglycerinat, $C_3H_7NaO_3$, welches Letts (2) aus Glycerin und Natriumamalgam oder Natriumalkoholat darstellte, wird nach Puls auf folgende Art gewonnen. In entwässertes Glycerin wird unter Abkühlung und Schütteln allmählich so viel Natriumamalgam vom Schmelzpunkt 30° (aus 1 Thl. Natrium und 1 Thl. Quecksilber durch Schmelzen unter Petroleum erhalten) eingetragen, bis ein Atom H durch Na ersetzt ist, sodann zur Entfernung des überschüssigen Natriums, Aetznatrons und Glycerins mit heifsem Amylalkohol behandelt und endlich der letztere mit Aethylalkohol entfernt. Wird der Rückstand mit heifsem Methylalkohol extrahirt, so bleibt Quecksilber zurück, während das Glycerinat in Lösung geht und beim Erkalten in Schuppen oder Warzen krystallisirt. Die Verbindung ist

(1) Hierbei sind die von Berthelot (Ann. chim. phys. [3] 46, 178) beobachteten Daten für Lösungen von 10 Proc. Glycerin an nach der Umrechnung eingefügt worden. — (2) Dieser JB. S. 525.

sorgfältig vor dem Einflufs des Wassers und der Kohlensäure zu wahren, weil sie beide begierig anzieht und durch dieselben in Glycerin und Natron übergeht. Mit Metallsalzen liefert sie in Methylalkohol die entsprechenden *Glycerinate*.

Ch. J. Cross (1) stellte einige Derivate des *normalen primären Heptylalkohols* dar. Den Siedepunkt des Alkohols (aus Oenanthol (2) Siedep. = 152°; spec. Gew. = 0,823) fand Er bei 175,5° [764,1 mm Ba], das spec. Gew. bei 0° = 0,838, bei 16° = 0,830, bei 27° = 0,824. — *Heptylchlorid*, $C_7H_{15}Cl$, aus normalem Heptylalkohol und Salzsäure, siedet bei 159,2° (750 mm Ba) und hat das spec. Gew. 0,881 bei 16°. — *Heptylbromid*, $C_7H_{15}Br$, siedet bei 178,5° (750,6 mm Ba) und hat das spec. Gew. 1,133 bei 16°. — *Heptyljodid*, $C_7H_{15}J$, hat den Siedepunkt 201° bei 754,8 mm Ba und das spec. Gew. 1,346 bei 16°. — Das aus dem Jodid mit Kaliumacetat und Eisessig durch Erhitzen auf 180° dargestellte *Heptylacetat* riecht angenehm wie Birnen, siedet bei 191,5° (bei 758,5 mm Ba) und hat das spec. Gew. 0,874 bei 16°. *Heptylönanthylat* $\left.\begin{matrix}C_7H_{15}\\C_7H_{13}O\end{matrix}\right\}O$ wurde durch Erhitzen des Jodids mit aus Oenanthol dargestelltem Silberönanthylat auf 180° bereitet. Es ist eine bei 270 bis 275° (760 mm Ba) destillirende Flüssigkeit von schwachem unangenehmem Fettgeruch. — *Aethylheptyläther* $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_7H_{15}\end{matrix}\right\}O$ entsteht beim Erhitzen des Jodids mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat und ist eine bei 166° (755 mm Ba) siedende, nach Citronen riechende Flüssigkeit, die ein spec. Gew. von 0,791 bei 0° und von 0,790 bei 16° hat.

C. S. Schorlemmer (3) fand, dafs der *Heptylalkohol*, welcher aus dem Bromid entsteht, das durch Einleiten von Bromdampf in normales Heptan gewonnen wird, *Methylnormalpentylcarbinol*, $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\CH_3\end{matrix}\right\}CH \, . \, OH$, ist. Er siedet bei 155 bis 157° und liefert bei

(1) Ann. Chem. 189, 1; Chem. Soc. J. 1877, 2, 123; Chem. News 35, 250. — (2) JB. f. 1875, 284. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 26, 325; Ann. Chem. 188, 258.

der Oxydation Essigsäure und normale Valeriansäure. Das *Bromid* $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\CH_3\end{matrix}\right\}CH.Br$ hat den Siedepunkt 165 bis 167°, das Acetat $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\CH_3\end{matrix}\right\}CH.O.C_2H_3O$ 169 bis 171°.

Nach W. Rohn (1) entsteht *Methylisoamylcarbinol*, $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.COH.CH_3$, durch Reduction von *Methylisoamylketon* in ätherischer Lösung mit Wasser und Natrium und wird nach dem Abdestilliren des Aethers als ein farbloses, bei 148 bis 150° siedendes Oel von 0,8185 spec. Gew. bei 17,5°, das bei — 16° noch nicht erstarrt, erhalten. Daneben bildet sich noch ein bei 220 bis 260° siedendes *Diisobutylpinakon* $C_{14}H_{30}O_2$. — *Methylisoamylcarbinolacetat* wird aus dem Alkohol beim Erwärmen mit Chloracetyl erhalten und ist eine wasserhelle, bei 166 bis 168° siedende, nach Rosen und Hyacinthen riechende Flüssigkeit von 0,8595 spec. Gew. bei 23° (H_2O von 17,5° als Einheit.) — *Methylisoamylcarbinolchlorür*, welches Er beim Erhitzen des mit Salzsäure gesättigten Alkohols auf 140° darstellte, siedet bei 135 bis 137°. — Bei der Behandlung von *Methylisoamylcarbinoljodür*, welches wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht rein erhalten werden konnte, mit einer verdünnten alkoholischen Kalilösung am Rückflufskühler entstand ein bei 75 bis 80° übergehendes *Heptylen*, als leichtes, sehr dünnflüssiges, angenehm petroleumartig riechendes Oel.

B. Sorokin (2) hat Seine in Gemeinschaft mit A. Saytzeff (3) ausgeführte Untersuchung über *Methyldiallylcarbinol* auch anderweitig veröffentlicht.

D. Pawlow (4) erhielt bei der Einwirkung von 1 Mol. Acetylchlorid auf 2 Mol. Zinkmethyl eine Ausbeute von 76,8 Proc., von 1 Mol. Acetylchlorid auf 1½ Mol. Zinkmethyl eine Ausbeute von 79,6 Proc. der theoretischen an *Trimethylcarbinol*.

(1) Ann. Chem. **190**, 309. — (2) Bull. soc. chim. [2] **27**, 450 (Corresp.). — (3) JB. f. 1876, 355. — (4) Ann. Chem. **188**, 118.

M. Nevolé (1) stellte das bei 192° siedende *Butylenglycol* (2) aus Aethylvinyl (Butylen) (3) dar. — Das *Acetat* desselben (4) siedet nach Ihm bei 110,5 bis 111° unter einem Druck von 767 mm. Das spec. Gew. ist gleich 0,896 bei 0°.

W. Winogradoff (5) studirte die Einwirkung von Bromacetylbromür auf Zinkmethyl und erhielt *Methylisoproyplcarbinol*,

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH\!<\!\!\begin{matrix}OH\\CH_3.\end{matrix}$$

Um Explosionen zu vermeiden verfährt man bei dieser Reaction am Besten so, dafs man langsam durch einen Hahntrichter, dessen Rohr in Zinkmethyl (3 Mol.) eintaucht, das Säurebromid (1 Mol.) zufliefsen läfst. Das Gemisch wird einige Wochen sich selbst überlassen, dann mit Wasser und Salzsäure versetzt und destillirt. Der zwischen 110 bis 120° übergehende Antheil, das Hauptproduct (50 Proc. der theoretischen Ausbeute), wird zunächst mit wasserfreiem Baryt, dann mit Natrium behandelt, um die letzten Spuren von Wasser und Brom zu entfernen. Auf diese Weise gereinigt bildet der Alkohol eine schwach riechende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, welche bei 113° siedet und bei — 33° noch nicht fest wird. Das spec. Gewicht derselben beträgt bei 0° = 0,8308, bei 19° = 0,8219. Brom liefert *Amylenbromid*, Chromsäurelösung zunächst das bei 93 bis 94° siedende *Methylisopropylketon* [das spec. Gew. desselben wurde bei 0° = 0,8123, bei 19° = 0,8051 beobachtet], dann bei weiterer Einwirkung Aceton und Essigsäure. — Fünffach-Chlorphosphor und Jodwasserstoff in der Wärme führten den Alkohol in die entsprechenden Verbindungen des *Dimethyläthylcarbinols* (6) über. Das *Chlorid* siedet bei 86 bis 87°, das *Jodid* bei 127 bis 129° und besitzt das spec. Gew. bei 0° = 1,522, bei 18° = 1,498.

(1) Compt. rend. **85**, 514. — (2) Grabowsky und Saytzeff, JB. f. 1876, 345. — (3) Wurtz, JB. f. 1869, 364. — (4) Lieben, siehe die JB. f. 1868, 437 erwähnte Abhandlung. — (5) N. Petersb. Acad. Bull. **24**, 11; Ber. 1877, 407 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **27**, 554 (Corresp.). — (6) Wischnegradsky, Ann. Chem. **190**, 328; siehe auch S. 533.

— Ueber den Mechanismus der Reaction stellten Winogradoff, Butlerow und M. Kaschirsky drei verschiedene Ansichten auf, auf welche verwiesen wird. — Unter den Nebenproducten, welche sich bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Bromacetylbromür bilden, fand Er ein krystallinisches Product, wahrscheinlich CH_3ZnBr, welches mit Wasser Methan lieferte, ferner Aceton, Methyläthylketon (1), ein 30 Proc. Brom enthaltendes Oel und eine zwischen 160 und 180° destillirende, nach Terpentin riechende Flüssigkeit. — Aus Bromacetylbromür und Zinkäthyl entstand eine bei 164 bis 166° siedende, bei — 30° nicht erstarrende Flüssigkeit, die vielleicht ein secundärer Octylalkohol ist.

G. Wagner (2) stellte aus Zinkäthyl und Acroleïn *Aethylvinylcarbinol*, $C_5H_9 . OH$, dar.

Nach A. Butlerow (3) liegt der Schmelzpunkt des tertiären *Amylalkohols (Dimethyläthylcarbinols)* bei —12°, der Siedep. bei 102 bis 104°. — Bei der Destillation desselben aus 5 kg käuflichen Amylens mittelst Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. H_2O) wurden 2 kg des reinen Alkohols erhalten. — Das *Chlorür* siedet nach Wischnegradsky (4) bei 86°, das *Bromür* zwischen 108 und 109°, das *Jodür* zwischen 128 und 129°.

F. Flawitzky (5) erhielt bei der Oxydation von *Amylglycol* aus dem Amylen, welches durch Einwirkung alkoholischen Kali's auf das Jodür des Gährungsamylalkohols gebildet wird, neben Aceton (?) hauptsächlich Isobuttersäure und schliefst daraus auf die Anwesenheit von *Isopropyläthylen* [$(CH_3)_2$=CH . CH=CH_2 in diesem Amylen.

A. Eltekoff (6) hat das von A. Butlerow (7) aus Isobutylenbromür mittelst alkoholischen Kali's dargestellte *Isocrotylbromür*, $(CH_3)_2C$=CH . Br, mit Natriummethylat 3 bis 4 Stunden auf 130 bis 140° erhitzt und so das dem Aethylisocrotyloxyd von

(1) JB. f. 1867, 399; f. 1870, 618. — (2) Ber. 1877, 714 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **28**, 110 (Corresp.). — (3) Ber. 1877, 81 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **27**, 452 (Corresp.). — (4) Ber. 1877, 405 (Corresp.); Ann. Chem. **190**, 331. — (5) Ber. 1877, 230 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **27**, 501 (Corresp.). — (6) Ber. 1877, 704 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **28**, 105 (Corresp.). — (7) JB. f. 1870, 488.

A. Butlerow entsprechende *Methylisocrotyloxyd*, $(CH_3)_2C{=}CH$. O . CH_3, erhalten. Dieses, eine zwischen 70 und 74° siedende Flüssigkeit, liefert nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen mit einer einprocentigen Schwefelsäure auf 140° fast nur *Isobutylaldehyd* [$(CH_3)_2C{=}CH . O . CH_3 + H_2O = (CH_3)_2CH . COH + CH_3OH$]. — Ein analoges Verhalten zeigt nach Ihm die entsprechende Aethylverbindung, welche nach A. Butlerow hierbei Aceton liefern sollte. A. Butlerow (1) macht hierzu einige Bemerkungen, auf welche verwiesen wird. — Die entsprechende homologe Verbindung hat Eltekoff aus dem *Bromamylen* (Siedep. 113 bis 125°) von käuflichem Amylen (Siedep. 25 bis 39°) dargestellt. Das neben Valerylen beim Behandeln von Bromamylen mit alkoholischem Kali entstehende *Aethylvaleryloxyd*, $C_5H_9 . O . C_2H_5$, ist eine bei 111 bis 114° siedende Flüssigkeit, welche weder mit ammoniakalischem Kupferchlorür oder Silberlösung, noch mit Natriumdisulfit Verbindungen eingeht. Beim Kochen mit einprocentiger Schwefelsäure geht sie in ein bei 85° destillirendes Liquidum über, das einen aldehydartigen Geruch besitzt, ammoniakalische Silberlösung reducirt, mit saurem schwefligsaurem Natrium ein Magma schuppiger Krystalle liefert und an der Luft zu einer Valeriansäure oxydirt wird. Er hält diese Flüssigkeit für den Aldehyd der *Methyläthylessigsäure* $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}{>}CH . COH$.

F. Flawitzky (2) erhielt aus *Isopropyläthylglycol* durch Wasserabspaltung vermittelst Zinkchlorid und Phosphorpentoxyd *Valeral* und *Methylisopropylketon*, aus dem *Trimethyläthylglycol* (Siedep. 178 bis 179°) mit P_2O_5 *Methylisopropylketon*, mit Oxydationsmitteln Aceton und Essigsäure.

A. Lieben und G. Janeček (3) untersuchten den durch Reduction von Capronaldehyd aus Gährungscapronsäure mit Natriumamalgam und Schwefelsäure entstehenden *normalen Hexylalkohol* und gaben darüber Folgendes an. Der corrigirte Siedepunkt liegt bei 157,2° bei auf 0° reducirtem Barometerstand

(1) Ber. 1877, 705. — (2) Ber. 1877, 2240. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 75, 845; Ann. Chem. 187, 126.

von 740,8 mm. Das spec. Gew. wurde gefunden bei 0° = 0,8333, bei 20° = 0,8204, bei 40° = 0,8107. — Das *normale Hexylbromür* siedete bei 155,5° (corr.) bei auf 0° reducirtem Druck von 743,8 mm und besafs das spec. Gewicht bei 0° = 1,1935, bei 20° = 1,1725, bei 40° = 1,1561. — Für das *normale Hexyljodür* wurde der Siedep. = 181,4° (corr.) bei auf 0° reducirtem Druck von 746,8 mm beobachtet, das spec. Gewicht bei 0° = 1,4607, bei 20° = 1,4363, bei 40° = 1,4178. — Das Acetat, Chlorür und der Aethyläther konnten nicht in reinem Zustande erhalten werden.

C. S. Schorlemmer (1) berichtet, dafs *Methylbutylcarbinol* $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3\end{matrix}\right\}CH.OH$ bei 136 bis 140° siedet; dieser Alkohol entsteht aus *Methylbutylcarbinolbromid* $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3\end{matrix}\right\}CH.Br$ (Siedep. 143 bis 145°), welches durch Einleiten von Brom in normales Hexan gewonnen wird. Das *Acetat* $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3\end{matrix}\right\}CH.O.C_2H_3O$ siedet bei 146 bis 150°.

A. und M. Saytzeff (2) haben Ihre Untersuchung über *Allyldimethylcarbinol* (3) auch anderen Orts im Druck erscheinen lassen.

A. Müntz und E. Aubin (4) halten die von G. Bouchardat (5) ausgesprochene Identität der verschiedenen *Mannite* noch nicht für bewiesen.

F. W. Homann (6) hat Seine (7) Untersuchungen über *Quercit*, $C_6H_7(OH)_5$, ausführlich mitgetheilt.

D. Pawlow (8) stellte *Methyläthylpropylcarbinol* und *Methyläthylisopropylcarbinol* aus einem Gemisch von Zinkmethyl, Zinkäthyl mit Chlorbutyryl resp. Chlorisobutyryl dar. Der erstere Alkohol siedet bei 135 bis 138°, das aus seinem Jodür erhaltene Heptylen bei 90 bis 95°, der andere bei 124 bis 127°, das Heptylen bei 75 bis 80°.

(1) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 325; Ann. Chem. **188**, 249. — (2) Bull. soc. chim. [2] **27**, 448 (Corresp.). — (3) JB. f. 1876, 351. — (4) Compt. rend. **84**, 126. — (5) Siehe diesen Bericht S. 188 u. JB. f. 1876, 149. — (6) Ann. Chem. **190**, 282. — (7) JB. f. 1875, 799. — (8) Ann. Chem. **188**, 122.

Die Arbeit von M. Saytzeff (1) über *Diallylcarbinol* wurde schon früher (2) mitgetheilt.

Nach A. Saytzeff und J. Kanonnikoff (3) entsteht *Diallylcarbinol* bei der Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Jodallyl, Jodäthyl und Ameisensäureäther.

Aromatische Alkohole.

C. L. Jackson und W. Lowery (4) berichten über *Parabrombenzylalkohol* und Derivate. Der *Alkohol* ($C_6H_4BrCH_2OH$) wurde aus dem Parabrombenzylbromid entweder durch längeres Kochen (einige Tage hindurch) mit Wasser am Rückflußkühler, oder mittelst des Acetats durch Erhitzen desselben mit wässerigem Ammoniak auf 160° erhalten. Er bildet lange farblose elastische flache Nadeln vom Schmelzpunkt 69°, einem perlenartigen Glanz und unangenehmen Geruch. Mit Wasserdampf ist er destillirbar und ist sehr wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sowie sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich. Das *Parabrombenzylacetat* konnte nicht im reinen Zustande gewonnen werden und bildet sich, wahrscheinlich neben etwas Parabrombenzoësäure, aus dem Parabrombenzylbromid mit Hülfe von Natriumacetat und Alkohol. So dargestellt erscheint es als ein in Wasser untersinkendes Oel. *Parabrombenzylcyanid* ($C_6H_4BrCH_2CN$) läßt sich aus dem Parabrombenzylbromid durch Kochen mit Cyankalium und Alkohol erhalten. Die allmählich aus einem anfangs sich abscheidenden Oel sich bildenden Krystalle haben aus Alkohol gereinigt den Schmelzpunkt 46°, eine weiße Farbe, einen unangenehmen Geruch und sind in Wasser nicht, hingegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff lös-

(1) Bull. soc. chim. [2] 27, 448 (Corresp.). — (2) JB. f. 1876, 352. — (3) Ber. 1877, 1601 (Corresp.). — (4) Ber. 1877, 1209; Am. Acad. Proc. 1877, 221.

lich. — *Parabromalphatoluylsäure* ($C_6H_4BrCH_2COOH$) wird aus dem Cyanid durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 100° bereitet. Sie bildet lange weiſse glänzende, bei 114,5° schmelzende Nadeln, die wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser und sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich sind. Das *Ammoniumsalz* bildet lange weiſse, in Wasser leicht lösliche Nadeln, das *Silbersalz* ($C_7H_6BrCOOAg$) einen in Wasser so gut wie nicht löslichen, das *Kupfersalz* [$(C_7H_6BrCOO)_2Cu$] einen bläulichgrünen Niederschlag von gleichen Eigenschaften, das *Calciumsalz* krystallisirt aus Wasser in Warzen, das *Baryumsalz* in ähnlichen Formen. Die von Radziszewski (1) beschriebene Parabromalphatoluylsäure (Schmelzp. 76°) ist daher offenbar keine reine Substanz. — Behandelt man *Parabrombenzylbromid* mit alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, so entsteht *Triparabrombenzylamin* [$(C_6H_4BrCH_2)_3N$], welches sich bei der Reaction sofort als Krystallbrei abscheidet, neben einer in Alkohol kaum löslichen Substanz. Das Amin krystallisirt aus Alkohol in Prismen, die bei 78 bis 79° schmelzen und nicht in Wasser, hingegen in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich sind. Die andere bei der soeben erwähnten Einwirkung entstehende Substanz erwies sich als das entsprechende *Hydrobromid* [$(C_6H_4BrCH_2)_3 . NHBr$]; es besteht aus weiſsen, bei 270° schmelzenden, in Wasser nicht, in Aether leicht löslichen Schuppen. — Kocht man Parabrombenzylbromid mit Kaliumsulfocyanat, so entsteht *Parabrombenzylsulfocyanat*, ein bei 25° schmelzender, in Alkohol leicht löslicher weiſser Körper.

A. von den Velden (2) erhielt durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die drei isomeren *Oxybenzoësäuren* verschiedene Producte. *Salicylsäure* und *Paraoxybenzoësäure* werden durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung nicht, in saurer Lösung unter Bildung eines harzartigen Körpers an-

(1) JB. f. 1869, 570. — (2) J. pr. Chem. [2] 15, 163.

gegriffen, der bei Paraoxybenzoësäure *Saliretin*, bei Salicylsäure wahrscheinlich ein diesem isomerer Körper ist. Die *Oxybenzoësäure* verhält sich zwar auch gegen Natriumamalgam in alkalischer Lösung indifferent, in saurer Lösung wird indefs aus ihr *Oxybenzylalkohol* $\left(C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown CH_2OH\end{smallmatrix}\right)$ gebildet. Zu seiner Darstellung wird die Säure in mäfsiger Menge in einem Kolben von flachem Boden mit wenig Wasser übergossen und allmählich die fünfzigfache Menge vierprocentigen Natriumamalgams dem Ganzen hinzugefügt. Dabei hat man Sorge zu tragen, dafs das Gemisch (ohne Abkühlung) sich nicht höher als etwa 60° erwärme. Nach der Einwirkung wird dasselbe mit Aether ausgeschüttelt, der von diesem befreite Rückstand mit Wasser und kohlensaurem Kalk behandelt und danach das gewonnene Filtrat wieder mit Aether ausgezogen. Der von seinem Lösungsmittel abgedunstete reine Alkohol erstarrt allmählich über Schwefelsäure im Vacuum zu einer weifsen Krystallmasse. Diese schmilzt bei 67°, siedet gegen 300° unter Zersetzung, löst sich in kaltem Wasser langsam, in heifsem rasch und leicht, ebenfalls leicht in Alkohol und Aether und schwierig in Chloroform. Die wässerige Lösung des Körpers färbt Lackmus roth und giebt mit wenig Eisenchlorid eine veilchenblaue, mit mehr eine graubraune Färbung. Der Oxybenzylalkohol liefert bei der Behandlung mit oxydirenden Mitteln (Chromsäure, übermangansaurem Kali, Salpetersäure) keine glatten Oxydationsproducte, mit schmelzendem Kali verwandelt er sich in *Metaoxybenzoësäure* (Schmelzp. 200°), alkoholisches Kali dagegen greift ihn nicht an. — Normaler *Essigsäure-Oxybenzyläther* $\left(C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown CH_2O\,.\,C_2H_3O\end{smallmatrix}\right)$ bildet sich durch Eintragen von Oxybenzylalkohol in eine Mischung von Eisessig und Schwefelsäure. Nach der üblichen Reinigung erstarrt das Product im Vacuum zu einer strahligen Masse, die bei 55° schmilzt und bei 295 bis 302° unter theilweiser Zersetzung destillirt. Der Aether besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, löst sich in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht und giebt mit Eisenchlorid, wie der besprochene Alkohol,

eine veilchenblaue Färbung. — *Saurer Essigsäureoxybenzyläther* $\left(C_6H_4\langle{}^{OC_2H_3O}_{OCH_2O.C_2H_3O}\right)$ läfst sich durch Erhitzen von Oxybenzylalkohol mit einem Ueberschufs von Essigsäureanhydrid auf 160° erhalten. Er stellt eine gelbliche, stechend riechende, bei circa 290° destillirende, bei — 18° nicht erstarrende Flüssigkeit dar, die leicht in Alkohol wie Aether, fast nicht in Wasser löslich ist und mit Eisenchlorid keine Reaction giebt. — Die Einwirkung von Kalium und Natrium auf Oxybenzylalkohol hatte keinen gewünschten Erfolg.

C. Wachendorff und Th. Zincke (1) haben aus dem Styrolbromür (C_6H_5-CHBr-CH_2Br) mittelst Silbernitrat oder Kaliumacetat in Eisessiglösung, sowie mit Kaliumacetat oder Silberbenzoat in alkoholischer Lösung und späteres Verseifen der entsprechenden Aether den *Styrolenalkohol (Phenylglycol)* (2) dargestellt. Derselbe (C_6H_5-CHOH-CH_2OH) ist in Wasser sowie Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig sehr leicht löslich und wird am besten durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn (in welch letzterem er sich schwer löst) rein gewonnen. Er schmilzt bei 67 bis 68° und läfst sich sublimiren. Das *Diacetat* (C_6H_5-CH . OC_2H_3O-CH_2 . OC_2H_3O), aus dem Alkohol mit Hülfe von Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid bereitet, bildet ein öliges, sehr schwach aromatisch riechendes Liquidum; das *Dibenzoat* (C_6H_5-CH . OC_7H_5O-CH_2 . OC_7H_5O), in analoger Weise mittelst Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid erhalten, feine weifse geruchlose, bei 96 bis 97° schmelzende Nadeln.

P. Hunäus und Th. Zincke (3) haben sodann das Verhalten des *Styrolenalkohols* gegen oxydirende Agentien untersucht. Chromsäure und übermangansaures Kalium verwandeln ihn neben Ameisensäure resp. Kohlensäure in *Benzaldehyd*, durch Salpetersäure dagegen zunächst in Benzoylcarbinol und sodann

(1) Ber. 1877, 1004. — (2) Vgl. die von Grimaux, JB. f. 1870, 535 erwähnte Abhandlung. — (3) Ber. 1877, 1486.

Benzoylameisensäure. Die Reaction geht mittelst einer Salpetersäure von 1,35 bis 1,38 spec. Gewicht vor sich und zwar bei gewöhnlicher Temperatur; nach der Vollendung derselben, welche für die Darstellung des Carbinols eine verhältnifsmäfsig kurze ist, wird das Rohproduct mit Hülfe von kohlensaurem Natron sowie Ausziehen des Carbinols mit Aether gereinigt. Das *Benzoylcarbinol* ($C_6H_5 . CO . CH_2OH$) bildet entweder sechsseitige Tafeln (aus Alkohol oder Aether), oder glänzende krystallwasserhaltige Blätter (aus Wasser oder verdünntem Alkohol), oder Prismen (aus Ligroïn). Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen zwischen 73 und 74°, die wasserfreien zwischen 85,5 und 86°; sie sind nicht unzersetzt flüchtig und gehen mit sauren schwefligsauren Alkalien eine krystallinische Verbindung ein. Das Carbinol wirkt gegen ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung stark reducirend, unter Bildung von Ag resp. Cu_2O. Der *Essigäther* ($C_6H_5 . CO . CH_2OC_2H_3O$) aus dem Alkohol mittelst Essigsäureanhydrid bereitet, krystallisirt aus Ligroïn in farblosen glänzenden rhombischen, bei 49 bis 49,5° schmelzenden Tafeln, die in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich sind. Den *Benzoësäureäther* ($C_6H_5 . CO . CH_2OC_7H_5O$), erhält man in analoger Weise durch Benzoësäureanhydrid; er schiefst aus heifsem verdünntem Alkohol in kleinen Tafeln an, schmilzt bei 117 bis 117,5° und ist in Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich. Dieser Benzoësäureäther ist identisch mit dem von Zincke und Hunäus zum Vergleich nach Gräbe (1) aus dem Chloracetylbenzol ($C_6H_5 . CO . CH_2Cl$) dargestellten Benzoësäureäther (mittelst benzoësauren Silbers und Toluol). — Die *Benzoylameisensäure* (2), nach der obigen Methode gewonnen, bildet ein in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht lösliches *Baryumsalz* [$(C_6H_5 . CO . CO_2)_2Ba$], das in prismatischen Blättchen krystallisirt. Ihr *Silbersalz* ($C_6H_5 . CO . CO_2Ag$) bildet kleine flache Nadeln oder zugespitzte Täfelchen,

(1) JB. f. 1871, 370. — (2) Siehe Claisen, Benzoylcarbonsäure, diesen JB.: aromatische Säuren.

die aus heiſsem Wasser zu krystallisiren sind. Dieselbe Benzoylameisensäure scheint bei der Behandlung von *Mandelsäure* mit Salpetersäure zu entstehen.

Th. Zincke (1) theilt Weiteres (2) über die Körper der *Hydrobenzoïnreihe* mit. Zunächst wurde die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydro- und Isohydrobenzoïn untersucht (3). Neben einem identischen *Chlorid* ($C_{14}H_{12}Cl_2$) (Schmelzpunkt 191 bis 192°) (4), welches aus beiden Alkoholen entsteht, bildet sich aus dem Hydrobenzoïn noch ein *Isomeres* vom Schmelzpunkt 93 bis 94°. Die Reaction beim Hydrobenzoïn geht zweckmäſsig in ziemlich hoher Temperatur und derart vor sich, daſs man nur kleinere Mengen der Alkohole verwendet. Die Chloride lassen sich durch Krystallisation aus Alkohol trennen, wobei nur die Reinigung des löslicheren, niedriger schmelzenden Chlorids Schwierigkeiten macht. Dieses kann erst durch monatelanges Stehen, häufiges Lösen in Alkohol oder Aether sowie endlich in Ligroïn und Verdunsten der Lösungen, aus seinem anfänglich öligen Zustand in den krystallinischen gebracht werden, während das schwierig lösliche, höher schmelzende Isomere leicht in reinen Krystallen zu gewinnen ist. — Aus dem Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Isohydrobenzoïn, welche Reaction ungleich heftiger ist wie die für Hydrobenzoïn und daher theilweise Verharzung der Masse giebt, läſst sich das Chlorid am besten nach dem Waschen mit Wasser und Soda mittelst Toluol erhalten. Indessen erzielt man nur sehr wenig reines Product. — Das Chlorid vom Schmelzpunkte 191° krystallisirt aus heiſsem Alkohol in langen feinen Nadeln, aus heiſsem Toluol in dickeren Prismen; am besten lassen sich Krystalle aus Aether oder Chloroform darstellen. Es ist in Blättchen sublimirbar. Das Chlorid vom Schmelzpunkt 93° ist in den entsprechenden Lösungsmitteln viel reichlicher löslich als sein Isomeres und läſst sich am besten aus

(1) Ber. 1877, 999. — (2) JB. f. 1876, 430. — (3) Ammann, JB. f. 1871, 518. — (4) Daselbst, 519 und JB. f. 1875, 415.

Ligroïn, in dem es schwieriger als in den übrigen Medien löslich ist, krystallisiren; es erscheint sodann in vier oder sechsseitigen häufig gekerbten Tafeln von aromatischem Geruch. Es ist sublimirbar. Sehr eigenthümlich ist das Verhalten beider Chloride beim Erhitzen über 200°. Sie lassen sich dadurch nach wiederholten Operationen in einen bei 160 bis 165° schmelzenden, anscheinend identischen Körper überführen. Nach mikroskopisch-krystallographischen Untersuchungen von Lehmann (1) krystallisirt indefs das bei 191° schmelzende Chlorid (γ), selbst nach dem Ueberschmelzen, in denselben Formen aus, während das bei 93° schmelzende nach dem Erhitzen über den Schmelzpunkt zwei Formen (α und β) erscheinen läfst. — Bringt man Hydro- und Isohydrobenzoïn mit *Phosphortrichlorid* zusammen, so bildet sich aus beiden selbst bei gewöhnlicher Temperatur nur das Chlorid vom Schmelzpunkt 191°. — Merkwürdigerweise geben beide Chloride (93° und 191° Schmelzpunkt) neben sehr wenig Hydrobenzoïn mittelst der Behandlung mit Silberacetat reichliche Mengen von *Isohydrobenzoïn.*

A. Breuer (2) hat Seine in Gemeinschaft mit Zincke (3) ausgeführten Untersuchungen über *Hydrobenzoïne* vervollständigt. Die beiden aus Hydro- und Isohydrobenzoïn entstehenden festen Körper *(Oxhydride)* von den resp. Schmelzpunkten 131 und 100° und der Zusammensetzung $(C_6H_5CH_2)O$ wurden zunächst der Einwirkung von Säureanhydriden sowie Benzoylchlorid sowie Phosphorpentachlorid sowie Jodwasserstoff unterworfen. Benzoësäure und Essigsäureanhydrid wirkten nur sehr wenig ein, dagegen gelang es, aus dem *Hydrobenzoïnanhydrid* mittelst Erhitzen mit Benzoësäure (17 Stunden auf 230 bis 240°) resp. Eisessig (auf 160 bis 170°) Körper zu erzeugen, welche ihrer Reaction zufolge resp. die *Benzoësäureäther* (Schmelzp. 240 bis 243°) und *Essigäther* (Schmelzp. 134°) waren. Neben diesen entstand (bei der Reaction mit Benzoësäure) *Stilben.* Das

(1) Ber. 1877, 1002 (Anm.). — (2) Inauguraldissertation, Marburg 1877. — (3) JB. f. 1876, 480.

Isohydrobenzoïnanhydrid zeigte gegen Benzoësäure und Essigsäure ein von dem Hydrobenzoïnanhydrid verschiedenes Verhalten. Nach der Einwirkung der Körper konnte im Reactionsproduct eine ätherartige Substanz nur in sehr geringer Menge nachgewiesen werden, dagegen bildete sich in beiden Fällen neben (durch den Geruch nachgewiesenes) Bittermandelöl *Stilben*. — Sowohl Hydro- als Isohydrobenzoïnanhydrid lieferte mit Benzoylchlorid *Stilbenchlorid*

$$(C_6H_5)_2\langle\begin{matrix}CHCl\\|\\CHCl\end{matrix}$$

vom Schmelzpunkt 192° (1). — Phosphorpentachlorid lieferte aus Hydrobenzoïnanhydrid nach dem Erhitzen während einer halben Stunde auf 130° wesentlich Stilbenchlorid vom Schmelzpunkt 192°, aus Isohydrobenzoïnanhydrid jedoch zunächst eigenthümlicherweise ein Chlorid, aus dem mittelst Eisessig und essigs. Silber *Hydrobenzoïn* entstand und erst später das erwähnte Stilbenchlorid. Dieses sonderte sich in kleinen Mengen aus dem Oele des gewaschenen Rohproducts ab. — Jodwasserstoff und Phosphor führte die beiden Anhydride nach dem Erhitzen während acht Stunden auf 200° in *Dibenzyl* über, das an seinem Schmelzpunkt (51 bis 52°) und Dinitroderivat (Schmelzp. 165 bis 167°) erkannt wurde. — Behandelt man die Anhydride mit Chromsäure in Eisessig, so erhält man als *Hauptoxydationsproduct* einen identischen Körper von der Formel $C_{28}H_{22}O_3$ neben Benzoësäure. Derselbe krystallisirt aus heifsem Alkohol, worin er schwierig löslich ist, in kleinen filzigen Nadeln, die bei 155° schmelzen. In Benzol sind sie leicht, in Petroleumäther schwierig löslich. Behandelt man diesen Körper mit *Jodwasserstoff* und amorphem Phosphor (1 g Substanz, 0,5 g Phosphor und 2,5 g Jodwasserstoff), zehn bis zwölf Stunden im geschlossenen Rohr bei 200°, so entsteht neben Dibenzyl daraus eine Substanz, die bei 144 bis 145° schmilzt und vom Dibenzyl mittelst Destillation

(1) JB. f. 1871, 519 und f. 1875, 415 und Zincke, dieser JB. S. 541.

im Wasserdampf, womit sie nicht flüchtig ist, getrennt werden kann. Diese scheint nach der Formel $C_{15}H_{12}O_2$ zusammengesetzt zu sein und gleichfalls als drittes Oxydationsproduct der Anhydride aufzutreten. — Auch mit den flüssigen, aus Hydro- und Isohydrobenzoïn durch Schwefelsäure entstehenden Körpern *(Aldehyden)* hat Breuer weitere Versuche angestellt. Saures schwefligs. Kalium löst dieselben zwar zu einer krystallinischen identischen Verbindung auf, doch gelingt es nicht, letztere rein zu erhalten, ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen. Ammoniakalische Silberlösung reducirt die Aldehyde, feuchtes Silberoxyd, übermangans. Kalium und Chromsäure führte dieselben in *Benzophenon* über, bei Anwendung von übermangans. Kalium neben Benzoësäure. Durch alkoholisches Kali entstand aus ihnen (bei 120 bis 130°) *Benzhydrol*, welches auch aus dessen Bernsteinsäureäther (Schmelzp. 139 bis 140°) nachgewiesen wurde, neben *Diphenylmethan* und *Diphenylessigsäure*. — Der Siedepunkt der identischen Aldehyde (Diphenylessigsäureanhydrid) liegt bei 315°; beim Aufbewahren zersetzen sie sich allmählich. — Die besprochenen Hydrobenzoïnanhydride und -aldehyde bilden sich auch aus den *Hydrobenzoïnen* mittelst Chlorzink und Salzsäure (in alkoholischer Lösung beim Erhitzen auf 130 bis 150°).

Phenole.

Die Abhandlung von A. Baeyer (1) über die Verbindungen von *Phtalsäure* mit *Phenolen* ist auch in ein anderes Journal (2) übergegangen.

E. Baumann (3) hat beobachtet, dafs *Phenol* in der Siedehitze kohlens. Kalium zerlegt und durch Einwirkung von Phenolkalium auf pyroschwefels. Kalium in conc. wässeriger Lösung

(1) JB. f. 1876, 432. — (2) Monit scientif. [3] 7, 149. — (3) Ber. 1877, 686.

phenolsulfosaures Kalium entsteht. Letzteres Salz zersetzt sich schon durch verdünnte Säuren so leicht, daſs man dasselbe zum *Nachweis* von *freien Säuren* (z. B. Salzsäure) benutzen kann.

J. G. Kramers (1) erhielt durch Zersetzen des *Phenols* in gelber Gluth *Benzol* (2), Toluol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren und eine von 112 bis 145° siedende Flüssigkeit, welche wahrscheinlich zum gröſsten Theil aus Xylol bestand. Als Apparat diente ein mit einem Kühler verbundenem Gasleitungsrohr, in welches das mit wenig Wasser verflüssigte Phenol aus einer Bürette wurde tropfen lassen. Die zu gleicher Zeit bei dem Proceſs auftretenden Gase hat Kramers nicht näher untersucht und die genannten Producte durch fractionirte Destillation von einander getrennt sowie aus den Siedepunkten und den dargestellten Derivaten erkannt.

A. Kastropp (3) giebt an, daſs *Phenetol* sowohl durch Erhitzen von Phenol und Alkohol mit Zinkchlorid als auch einer Lösung von Phosphorsäureanhydrid in Phenol mit Alkohol entstehe.

G. Hasse (4) hat die von Reimer und Tiemann (5) aufgefundene Reaction zur Darstellung von *Oxysäuren* auch für die *substituirten Phenole* ausdehnen können. Er verfuhr im Allgemeinen derart, daſs molekulare Mengen des substituirten Phenols, Tetrachlorkohlenstoff und Alkali nach der Gleichung :

$$C_6H_4xONa + CCl_4 + 5\,NaOH = C_6H_3\begin{cases}x \\ ONa \\ COONa\end{cases} + 3\,H_2O + 4\,NaCl$$

zur Anwendung kamen. Als Alkali diente zumeist Kaliumhydroxyd, obschon auch Natriumhydroxyd die Dienste thut, und wurde die concentrirte wässerige alkalische Lösung des betreffenden Phenols mit soviel Alkohol versetzt, daſs der hinzugefügte Tetrachlorkohlenstoff sich in der Flüssigkeit nahezu auf-

(1) Ann. Chem. 189, 129; Arch. Pharm. [3] 10, 440 aus : Maandblad voor natuurwetenschappen, 1876, Nr. 9. — (2) Vgl. A. W. Hofmann (1845), Ann. Chem. Pharm. 55, 205. — (3) Ber. 1877, 1685. — (4) Ber. 1877, 2185. — (5) JB. f. 1876, 582.

löste sowie endlich das Gemisch im zugeschmolzenen Rohr so lange einer höheren Temperatur ausgesetzt, bis eine reichliche Abscheidung von Chlorkalium sich kund gab. — *Orthonitrophenol* (1) vom Schmelzpunkt 45° liefert *Orthonitrosalicylsäure* (2) neben einer anderen, bei 187° schmelzenden Säure. 3 g des Phenols wurden für die Reaction mit den übrigen Ingredienzien anfangs auf 100°, später fünf bis sechs Stunden lang auf 140° erhitzt. — *Paranitrophenol* (3) vom Schmelzpunkt 114° giebt schon bei 100° *Paranitrosalicylsäure* (4), wie es scheint ohne Nebenproduct. — Bei Trinitrophenol und Orthoamidophenol verlief die Reaction nicht in gewünschter Weise, sondern gab harzige Producte neben Ammoniak. — *Parachlorphenol* (5) vom Schmelzpunkt 41° verwandelt sich bei 135 bis 140° während 5 bis 6 Stunden in *Parachlorsalicylsäure* (6). Dieselbe schmolz zwischen 167 und 168°, löste sich in etwa 1100 Thl. Wasser von 20° und 80 Thl. von 100° und wurde durch Natriumamalgam in Salicylsäure übergeführt. Uebergiefst man Parachlorsalicylsäure, durch wenig Wasser befeuchtet, mit rauchender Salpetersäure, so löst sie sich unter reichlicher Entbindung rother Dämpfe zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser sowie Umkrystallisiren des Präcipitats aus diesem *Dinitroparachlorsalicylsäure*

$$\left(C_6H \begin{cases} (NO_2)_2 \\ Cl \\ OH \\ COOH \end{cases}\right)$$

entsteht. — *Orthochlorphenol* (7) geht in eine *Orthochlorphenolcarbonsäure* [$C_6H_3 . Cl(OH)COOH$] über. Das dazu dienende Chlorphenol wird zweckmäfsig aus den Rückständen von der Bereitung des Parachlorphenols (siehe oben) bereitet und die Reaction geht bei 125 bis 136° vor sich. Um die gebildete Säure zu gewinnen, säuert man den purpur gefärbten Inhalt der Röhren

(1) JB. f. 1876, 388. — (2) Hall, JB. f. 1875, 578. — (3) JB. f. 1875, 855. — (4) Daselbst, 578. — (5) Bähr-Pedrari, JB. f. 1869, 441 und die JB. f. 1870, 735 erwähnte Abhandlung. — (6) Hübner und Brenken, JB. f. 1873, 621; Beilstein, JB. f. 1875, 561, Anm. (8). — (7) Faust und Müller, JB. f. 1872, 392; f. 1874, 460; Kramers, JB. f. 1874, 460.

nach dem Abdestilliren des Alkohols und unzersetzten Chlorkohlenstoffs an, destillirt im Wasserdampfstrom das überschüssige Chlorphenol ab, verdampft den Rückstand und zieht die Mutterlauge von den gebildeten kugeligen Massen zur weiteren Gewinnung von diesen mit Aether aus. Die rohe Säure kann zweckmäfsig durch das Baryumsalz gereinigt werden und bildet sodann feine weifse bei 164 bis 165° schmelzende, in kaltem Wasser wenig, leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln, welche über ihren Schmelzpunkt erhitzt sublimiren und deren wässerige Auflösung durch Eisenchlorid braun gefärbt wird. Das *Baryumsalz* $[(C_7H_4ClO_3)_2Ba + 6 H_2O]$ krystallisirt, die Alkalisalze sind leicht löslich. Diese Chlorphenolcarbonsäure ist wahrscheinlich mit der Chlorparaoxybenzoësäure (Schmelzpunkt 188°) (1) isomer. — Aus *Salicylsäure* endlich (bei 120 bis 130°) hat Hasse zwei (α- und β-) *Phenoldicarbonsäuren* gewonnen, von denen die eine (α-), welche in vorwiegender Menge entsteht, mit der von Ost (2) dargestellten, die andere (β-) mit der von Tiemann und Reimer (3) aus Paraldehydosalicylsäure gewonnenen identisch ist. Die Säuren werden durch die Baryumsalze, von denen das der α-Säure am leichtesten löslich ist, getrennt.

Nach einer Notiz von Ruoff (4) verwandelt sich *Perbromphenol* (aus Phenol durch jodhaltiges Brom) mit Fünffach-Bromphosphor beim Erhitzen in *Perbrombenzol* (C_6Br_6) (5).

A. Arzruni (6) hat die Krystallform von *Bromnitrophenol* bestimmt $[C_6H_3(OH)_{[1]}NO_{2[2]}Br_{[4]}]$, welches von Körner dargestellt war. Dasselbe bildet schwefelgelbe spröde bei 88° schmelzende monokline Krystalle vom Achsenverhältnifs a : b : c = 2,941 : 1 : 1,6249; β = 64°2′. Combinationen : (100) $\infty P \infty$, (110) ∞P, (001) 0 P, (101) $-P\infty$, ($\bar{1}$01) $+ P\infty$ und meistens klein (112) $- {}^1/_2 P$, ($\bar{1}$12) $+ {}^1/_2 P$. Die Krystalle sind

(1) Peltzer, JB. f. 1868, 556. — (2) JB. f. 1876, 591. — (3) Dieser JB. : aromatische Säuren. — (4) Ber. 1877, 1284. — (5) JB. f. 1876, 369. — (6) Zeitschr. Kryst. 1, 436.

nach $\infty P \infty$ tafelartig entwickelt. Beobachtete Winkel (110) : (100) = 69°17′, (100) : (001) = 64°2′, (100) : (101) = 42°14′. Spaltbarkeit unvollkommen nach ($\bar{1}01$). Optische Achsenebene fällt mit der Symmetrieebene zusammen; erste Mittellinie bildet circa 106° mit der Achse c im stumpfen Winkel β. Beide Achsen sind in Oel in einer natürlichen Platte nach (100) undeutlich sichtbar.

Von Demselben (1) wurde von Körner dargestelltes *Dibromnitrophenol* gemessen $[C_6H_2(OH)_{[1]}NO_{2[2]}Br_{[4]}Br_{[6]}]$ (2). Dasselbe erscheint in monoklinen bei 117,5° schmelzenden schwefelgelben Prismen. a : b : c = 0,5151 : 1 : 0,5912; β = 65°23′. Flächen : (120) $\infty P2$, selten mit (110) ∞P, (001) 0P, (011) $P\infty$ und an wenigen Krystallen außerdem ($\bar{1}11$) + P und ($\bar{1}21$) + 2P2. Beobachtete Winkel (120) : (1$\bar{2}$0) = 86°15′, ($\bar{1}$20) : (001) = 72°18′, (001) : (011) = 28°15½′. Spaltbarkeit nach (100) und (001) uneben. Die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht zur Symmetrieebene und beinahe senkrecht zur Vertikalachse; die erste Mittellinie liegt in der Symmetrieebene und ist fast genau normal zu (100). Scheinbarer Achsenwinkel 70 bis 73° für verschiedene Farben, Dispersion der Achsen $\rho > v$.

Derselbe (3) hat die Krystallform eines von Körner dargestellten *Bromdinitrophenols* $[C_6H_2(OH)_{[1]}NO_{2[2]}Br_{[4]}NO_{2[6]}]$ untersucht. Dasselbe bildet gelbe, bei 85,6° schmelzende monokline Krystalle. a : b : c = 2,7947 : 1 : 1,7783; β = 67°53′. Beobachtete Formen : (011) $P\infty$, (100) $\infty P\infty$, (101) $-P\infty$, ($\bar{1}01$) $+P\infty$. Gemessene Winkel (011) : (01$\bar{1}$) = 62°31′, (011) : (100) = 78°44′, (101) : (100) = 42°27′. Die Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene; durch (101) sind beide Achsen sichtbar; die erste Mittellinie ist ungefähr 57½° gegen die Achse c im stumpfen Winkel β geneigt. 2. E. circa = 100°.

Derselbe (3) hat eine Vergleichung der krystallographi-

(1) Zeitschr. Kryst. **1**, 436. — (2) Siehe JB. f. 1875, 336. — (3) Zeitschr. Kryst. **1**, 438.

schen Untersuchungen von Benzolkörpern gebracht, auf welche verwiesen werden mufs.

P. Groth (1) untersuchte, nach einer Mittheilung von A. Arzruni, von Körner dargestelltes *Bromjodnitrophenol* $[C_6H_2(OH)_{[1]}NO_{2[2]}Br_{[4]}J_{[6]}]$ krystallographisch. Dasselbe krystallisirt monoklin; a : b : c = 0,5198 : 1 : 0,5871; $\beta = 65^0 32'$. Die Krystalle sind dunkel braungelb, schmelzen bei 102°, sind dick tafelartig nach der Basis ausgebildet und zeigen aufser der Fläche (001) 0P, welche meistens stark gerundet ist, noch die Flächen (010) $\infty P\infty$, (011) $P\infty$, (110) ∞P und (120) $\infty P2$. Beobachtete Winkel : (010) : (120) = 46°35′, (010) : (011) = 61°53′, (011) : (110) = 57°52′. Spaltbarkeit unvollkommen nach (001). Die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht zur Symmetrieebene; Achse b ist die erste Mittellinie.

Cech und Schwebel (2) haben eine neue Bildungsweise des *Isocyanphenols* (3) kennen gelehrt. Dieselbe beruht auf der Zersetzung des dichloressigs. Anilins durch Natrium und wird dieselbe derart bewirkt, dafs man eine verdünnte Auflösung von Natrium in Anilin und in Dichloressigsäure mit Anilindichloracetat bei höherer Temperatur zusammenbringt :

$$(CHCl_2 . COOH + C_6H_5NH_2 = C_6H_5CN + HCOOH + 2\,HCl).$$

A. Bantlin (4) berichtigt, dafs durch Einwirkung von Salpetersäure auf Metanitrophenol nicht wie früher (5) erwähnt Trinitrophenol, sondern *Trinitroresorcin (Styphninsäure)* (6) sich bilde.

O. Lehmann (7) hat die Dimorphie des *Paranitrophenols* (Schmelzpunkt 111°) erkannt (8). Die b-Modification ist die gewöhnliche, die a-Modification die andere labile, welche beim Schmelzen der ersteren entsteht. a-Modification hat monoklines Krystallsystem. a : b : c = 0,6796 : 1 : 0,3445; $\beta = 79^0 6'$. Combinationen : p = (120) $\infty P2$, o = $(\bar{1}11)$ $+P$, und häufig

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 437. — (2) Bull. soc. chim. [2] 27, 555 (Corresp.). — (3) JB. f. 1867, 862. — (4) Ber. 1877, 524. — (5) JB. f. 1875, 426. — (6) Vgl. Salkowski, JB. f. 1875, 431 und f. 1874, 684. — (7) Zeitschr. Kryst. 1, 45. — (8) Fritzsche, JB. f. 1858, 409.

noch (010) ∞P∞. Beobachtete Winkel : p : p vorn = 106°19′, o : o Polk. = 36°22′, p : p hinten = 65°0′. Spaltbarkeit ist deutlich vorhanden nach ($\bar{1}$01) + P∞. Die erste Mittellinie bildet mit der Vertikalachse einen Winkel von 22° im spitzen Winkel der Krystallachsen a und c. Durch eine Spaltungsplatte nach ($\bar{1}$01) sind beide Achsen am Rande des Gesichtsfeldes und zwar in der Symmetrieebene gelegen, zu sehen. Der Achsenwinkel ist sehr groſs. b-Modification ist ebenfalls monoklin und wurde früher von Kokscharow (1) mit der ersten für identisch gehalten, Lehmann fand die Messungen desselben dafür bestätigt. Die erste Mittellinie für Gelb bildet mit der Vertikalachse $47^1/_2$° im stumpfen Winkel der krystallographischen Achsen; durch c ist eine optische Achse fast genau in der Mitte des Gesichtsfelds zu sehen, woraus der wahre Winkel der optischen Achsen = 70° zu folgern ist. Die optische Achsenebene ist der Symmetrieebene parallel.

K. Stuckenberg (2) beschreibt einige Benzoylderivate des Diamidophenols, welche allgemein aus der salzs. Verbindung mittelst Benzoylchlorid gewonnen wurden. I. Verbindungen des *α-Diamidophenols* [1, 2, 5] (3). Das salzs. Salz desselben entstand durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure (1 Phenol, 4 Zinn, 12 Salzsäure) auf α-Dinitrophenol (4) und Ausfällen des Zinndoppelsalzes mittelst conc. Chlorwasserstoffs. Die Reaction mit Benzoylchlorid vollzieht sich zwischen 80 und 210° im Oelbade unter Bildung von Di- und Triderivat. *Dibenzoyl-α-Diamidophenol* [$C_6H_3(NH.CO.C_6H_5)_2OH$] findet sich in dem in Alkohol löslichen Antheil des Rohproducts und fällt durch Zusatz von Wasser zur Lösung aus. Durch Wiederholung der Operation des Auflösens und Ausfällens und schlieſsliche Krystallisation am besten aus Benzol erhält man den Körper in schwach röthlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 187 bis 188°. Er ist leicht löslich in Anilin, Alkohol, Chloroform und Eisessig,

(1) JB. f. 1858, 418. — (2) Ber. 1877, 380 u. 385. — (3) JB. f. 1875, 692 und E. Henking, Inauguraldissertation, Göttingen, 1878. — (4) JB. f. 1874, 467 Anm. (3); f. 1872, 399.

schwer in Benzol, sehr schwer in Aether und nicht in Wasser. Durch Eintragen dieses Products in kalte rauchende Salpetersäure (1) erhält man *Nitrodibenzoyl-α-Diamidophenol*

$$\left(C_6H_2\begin{cases}NO_2\\OH\\(NH\,.\,CO\,.\,C_6H_5)_2\end{cases}\right),$$

welches aus Eisessig in feinen gelben Nadeln krystallisirt, die in Alkohol sehr schwer löslich sind. — *Tribenzoyl-α-Diamidophenol* :

$$\left(C_6H_3\begin{cases}OH\\N(CO\,.\,C_6H_5)_2\\NH\,.\,CO\,.\,C_6H_5\end{cases}\right)$$

bildet den Hauptbestandtheil des bei der obigen Reaction hinterbleibenden in Alkohol unlöslichen Rückstandes und läfst sich aus diesem mittelst Umkrystallisiren aus Eisessig gewinnen. Es krystallisirt in farblosen mikroskopischen, bei 231 bis 233° schmelzenden Krystallen, ist in Anilin leicht, in Eisessig schwer und nicht in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform oder Wasser löslich. II. Verbindungen des *β-Diamidophenols*. Das *salz. Salz* des letzteren [$C_6H_3(NH_2)_2OH\,.\,2\,HCl$] wurde in analoger Weise wie das Isomere aus dem *β-Dinitrophenol* [1, 2, 6] (2), vom Schmelzpunkt 64° gewonnen. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwierig, in Aether nicht, sowie in warmer verdünnter Chlorwasserstoffsäure löslich, aus welcher letzteren Lösung es sich in langen ziemlich derben Nadeln abscheidet. Das *schwefels. Salz* [$C_6H_3(NH_2)_2OH\,.\,H_2SO_4$] entsteht auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure zu der conc. Lösung des salzs. Salzes oder durch Auflösen desselben in verdünnter Schwefelsäure. Nach dem Abscheiden mittelst Alkohol erhält man es in glänzenden, im durchfallenden Lichte hellgelb erscheinenden Nadeln, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer und in Aether nicht löslich sind. Andere Salze als die erwähnten, lassen sich von dem β-Diamidophenol so wenig wie die freie Base gewinnen.

(1) Im Original steht Schwefelsäure. — (2) JB. f. 1875, 338.

Die Benzoylderivate derselben entstehen in analoger Weise wie diejenigen des α-Diamidophenols zwischen 60 und 195°. Digerirt man das aus einem ziemlich flüssigen Brei bestehende Rohproduct mit einer Lösung von Natriumdicarbonat und filtrirt, so setzt sich aus dem Filtrate ein schmutzig gelber Körper ab und giebt der Filterrückstand durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser sowie schliefsliches Umkrystallisiren aus Benzol das *Dibenzoyl-β-Diamidophenol* [$C_6H_3(NH.CO.C_6H_5)_2.OH$] in etwas grünlich gefärbten, bei 209 bis 213° schmelzenden Säulchen. Sie sind in Alkohol und Eisessig leicht, schwieriger in Benzol löslich. Der erwähnte gelbe Körper läfst sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol durch Behandeln mit Chloroform in einen in diesem löslichen und einen anderen darin unlöslichen Körper spalten. Letzterer erwies sich als *Tribenzoyl-β-Diamidophenol* :

$$\left(C_6H_3\begin{cases}OH\\N(CO.C_6H_5)_2\\NH(CO.C_6H_5)\end{cases}\right).$$

Dasselbe bildet durch Alkohol gereinigt farblose breite Nadeln vom Schmelzpunkt 183 bis 184°, welche dichroitisch sind. Die in Chloroform unlösliche Substanz (Nadeln) krystallisirte aus Alkohol in fast farblosen, bei 182° schmelzenden Täfelchen, die wie die vorige Verbindung in Alkohol leicht, leichter in Benzol und Aether löslich sind, und aus *Tetrabenzoyl-β-Diamidophenol*

$$(C_6H_3[N(CO.C_6H_5)_2]_2.OH)$$

bestehen.

Derselbe (1) berichtet über *Amidonitrophenole*. *α-Amidonitrophenol* (2) bildet sich durch Einwirkung von Schwefelammonium auf α-Dinitrophenol (3) und zwar am besten nach folgender Methode. Man versetzt die Lösung des α-Dinitrophenols in wenig Alkohol mit gesättigtem starken Ammoniumsulfhydrat bis zur Bildung eines dünnen Breies und leitet in diesen so lange Schwefelwasserstoff ein, bis die ganze Masse

(1) Ber. 1877, 882 u. 885. — (2) E. Henking, Inauguraldissertation, Göttingen, 1878 (1874?). — (3) JB. f. 1872, 899.

eine dunkelrothbraune Färbung angenommen hat. Der Krystallbrei wird nach dem Filtriren, Abpressen und Trocknen auf Ziegelsteinen mit Aether ausgezogen, das Filtrat mit Essigsäure versetzt, abfiltrirt, eingedampft und mit starkem Ammoniak neutralisirt. Die in der Kälte gewonnenen Krystalle werden im trocknen Zustande mit Aether ausgezogen und wird der so erhaltene Aetherauszug, welcher das α-Amidonitrophenol enthält, mit dem obigen vereinigt und verdunstet. Man krystallisirt dieses zur Reinigung derart aus Wasser um, dafs man es im gepulverten Zustande in das siedende Medium einträgt; es bildet sodann orangenfarbene, zwischen 80 und 90° schmelzende wasserhaltige Prismen, die wasserfrei bei 142 bis 143° schmelzen. *Benzoyl-α-Amidonitrobenzol* bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mittelst Benzoylchlorid. Das Rohproduct wird nach dem Reinigen mit Dinatriumcarbonat zweckmäfsig aus Anilin umkrystallisirt. Der neue Körper ist in Alkohol wie Eisessig unter Zersetzung schwierig, in Wasser nicht und leicht in Anilin löslich und bildet mikroskopische rhombische farblose Säulen, die über 200° unter Zersetzung schmelzen. Durch Eintragen desselben in rothe, mit dem gleichen Theile starker Salpetersäure oder besser Eisessig verdünnte Salpetersäure bei Anwendung kleiner Mengen unter Abkühlung, bildet sich ein *Nitroderivat* [$C_6H_2 . (NO_2)_2 . NH(COC_6H_5) . OH$], welches aus Eisessig in blasfgrünen, bei 218 bis 219° schmelzenden Säulen krystallisirt und in diesem schwierig, in Alkohol schwieriger, in Wasser nicht löslich ist; aufserdem entsteht ein in Eisessig zerfliefsliches Nebenproduct. Wird dieses Nitroderivat mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130° erhitzt, so geht es neben Benzoësäure in *Dinitroamidophenol* :

$$\left(C_6H_2 \begin{cases} (NO_2)_2 \\ NH_2 \\ OH \end{cases}\right)$$

über. Das neue Product wird derart rein gewonnen, dafs man zunächst aus der Rohmasse durch Filtration die Benzoësäure abscheidet, das Filtrat verdampft, den Rückstand in Alkohol löst, endlich mit Wasser fällt und letztere Operation mehrmals

wiederholt. Zum Schluſs krystallisirt man aus Alkohol um. Das Dinitroamidophenol erscheint in breiten derben dunkelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 169 bis 170°, die in Aether und Chloroform schwierig, leicht beim Erwärmen in Benzol, Eisessig, Wasser und conc. Chlorwasserstoff löslich, sowie in Anilin zerflieſslich sind. Aus Chloroform erhält man es in monoklinen Säulen. Seiner Eigenschaften (1) und dem Verhalten gegen salpetrige Säure (2) nach ist es mit *Pikraminsäure* identisch. — *β-Amidonitrophenol* wird dem α-Amidonitrophenol analog aus β-Dinitrophenol (siehe die vorige Abhandlung) gewonnen und zur Reinigung aus Wasser mit Alkohol derart umkrystallisirt, daſs man in letzterem löst, die doppelte Menge Wasser hinzufügt und das Präcipitat so lange von neuem derart behandelt, bis die ablaufende Flüssigkeit klar bleibt. Das β-Amidonitrophenol stellt rothe bei 110 bis 111° schmelzende Nadeln dar, welche sehr leicht in Eisessig, Benzol, Aether und Chloroform, leicht in Alkohol, ziemlich in siedendem und sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind. *Schwefelsaures β-Amidonitrophenol* [$(C_6H_3 . NO_2 . NH_2 . OH)_2H_2SO_4$] entsteht mittelst verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen und läſst sich durch Ausfällen der erfolgten Lösung mittelst Alkohol gewinnen. Es bildet feine farblose Blättchen, welche durch Alkohol und Wasser allmählich zersetzt werden.

H. Weidel und M. Gruber (3) haben die Einwirkung von *Brom auf das Triamidophenol* (4) bei Gegenwart von Wasser studirt. Als Hauptproduct erhielten Sie bei dieser Reaction *Bromdichromazin* ($C_{18}H_8N_3Br_{11}O_7$), welches auf folgende Weise dargestellt wird. 100 g salzs. Triamidobenzol löst man in 5 l Wasser von 16 bis 20°, fügt der Lösung so lange tropfenweise Brom (circa 200 g) hinzu, bis dieselbe durch Blau und Grün in Braungelb übergegangen und filtrirt die Flüssigkeit von den gebildeten Flocken ab. Das Filtrat setzt in der Kälte

(1) Petersen, JB. f. 1867, 626. — (2) Grieſs, JB. f. 1859, 463. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 75, 869; Ber. 1877, 1137. — (4) Heintzel, JB. f. 1867, 623.

Krystalle der neuen Verbindung ab und diese läfst sich noch aus der über denselben stehenden Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether gewinnen. Verwendet man Brom im Ueberschufs, so bildet sich aufserdem ein in Wasser nahezu unlöslicher Körper unter Gasentwicklung, welcher indefs die Eigenschaft besitzt bei der Abscheidung das gebildete Bromdichromazin mit niederzureifsen, wodurch man des Ausschüttelns mit Aether überhoben ist. Durch Auskochen mit Chloroform, in welchem das weitere Zersetzungsproduct leicht, das Bromdichromazin indefs nicht löslich ist und späterem Umkrystallisiren des letzteren aus Alkohol erhält man dieses rein. Nach Ditscheiner (1) krystallisirt es in Prismen mit dem Achsenverhältnifs a : b : c = 1 : 0,8841 : 0,7743 und den Flächen (100), (011), (101). Beobachtete Winkel (011) : 0$\bar{1}$1) = 87°52′; (011) : (01$\bar{1}$) = 92°20′; (100) : (101) = 52°15′; (101) : ($\bar{1}$01) = 75°26′; (101) : (011) = 55°10′. Die Krystalle sind wasserfrei, zeigen einen schwachen violetten Dichroïsmus, lösen sich schwierig in Aether, sowie in kaltem Alkohol und Eisessig, reichlich in den beiden letzteren beim Kochen und sind unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sie zersetzen sich ohne vorher zu schmelzen beim Erhitzen unter Entbindung von Brom. Die Blei- und Silberverbindungen des Dichromazins sind sehr zersetzlich, die *Quecksilberverbindung* $(C_{18}HN_3Br_{11}O_7)_2Hg_7 + 6Hg(C_2H_3O_2)_2$, durch Wechselzersetzung von Bromdichromazin in essigsaurer oder alkoholischer Lösung mit essigs. Quecksilber bereitet, bildet nach dem Waschen mit Alkohol und Essigsäure ein gelbes krystallinisches Präcipitat, welches bei 100° unter Bräunung Brom entbindet und bei höherer Temperatur verpufft. Die Lösung des Bromdichromazins in wässerigen Alkalien oder deren kohlens. Salzen zersetzt sich rasch beim Erhitzen unter Ammoniakentwicklung. — *Bromdichroïnsäure.* Dieselbe bildet sich durch Kochen von Bromdichromazin mit einem Gemisch aus gleichen Theilen conc. Schwefelsäure und Wasser am Rück-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 75, 871.

flufskühler bis zum Beginn von Bromwasserstoffentbindung und Braunfärbung. Die durch längeres Stehen aus der Reactionsmasse abgesonderten braunen Krystalle der neuen Verbindung werden am besten derart gereinigt, dafs man sie in einer Mischung von gleichen Theilen Aether und Schwefelkohlenstoff (oder Benzol) löst, die Lösung mit Thierkohle schüttelt und das Filtrat langsam verdunstet unter Wiederholung der Operation. Die Bromdichroïnsäure ($C_{18}H_7Br_{11}O_{11}$) krystallisirt prismatisch; a : b : c = 1 : 0,9271 : 0,8146. Beobachtete Flächen (100), (101), (011). Winkel : (100) : (101) = 50°50′; (011) : (01$\bar{1}$) = 85°40′; (101) : ($\bar{1}$01) = 78°50′; (011) : (101) = 64°30′ (berechnet); (100) : (011) = 90°20′. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, schwierig in Benzol und nicht löslich in Chloroform; sie ist eine starke Säure, die sich schon unter 100° unter Entbindung von Brom zersetzt; ihre Bildung läfst sich nach folgender Gleichung ausdrücken :

$$\underset{\text{Bromdichromazin}}{C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7} + 4\,H_2O = \underset{\text{Bromdichroïnsäure.}}{C_{18}H_7Br_{11}O_{11}} + 3\,NH_3$$

Die Schwermetallsalze der neuen Säure sind sehr unbeständig und gelingt es ebensowenig diese als die Alkalisalze darzustellen. Das *Calciumsalz* $(C_{18}H_4Br_{11}O_{11})_2Ca_3$ erhält man durch Eintragen von kohlens. Kalk in die concentrirte wässerige Lösung der Bromdichroïnsäure nicht bis zur völligen Sättigung, Ausschütteln der freien Säure mittelst Aether und Verdunsten der wässerigen Lösung. Im luftleeren Raum getrocknet bildet es mikroskopische schwach gelblich gefärbte hygroskopische Nadeln. Das analog dargestellte *Baryumsalz* [$(C_{18}H_4Br_{11}O_{11})_2Ba_3$] ist dem Calciumsalz im Aussehen sehr ähnlich. — Acetylchlorid wirkt auf Bromdichroïnsäure nicht ein; durch Natriumamalgam in wässeriger Lösung wird dieselbe in einen bromfreien Syrup (durch Verdunstenlassen des ätherischen Auszugs) verwandelt, aus welchem nach dem Schmelzen mit Kali, wobei lebhafte Wasserstoffentwicklung eintritt, *Resorcin* gebildet wird. Verdünnte Salpetersäure wirkt wenig, übermangans. Kalium unter völliger Zersetzung auf das Dibromchromazin ein, conc. Salpetersäure hingegen wie Chromsäure und Brom mit Wasser verwandeln es in

Hexabromaceton. Dieses läfst sich am Besten durch Einschliefsen von in Wasser vertheiltem Bromdichromazin mit Brom und Erhitzen des Gemisches auf 100° erhalten. Die Reinigung des Rohproducts geschieht durch Umkrystallisiren aus Chloroform. Das Hexabromaceton (C_3Br_6O) krystallisirt in monoklinen Prismen; a : b : c = 0,8019 : 1 : 0,7165; β = 64°23′. Beobachtete Flächen : (111), (001), (010), (210). Winkel : (210) : (001) = 66°10′; (001) : (111) = 50°20′; (210) : (111) = 94°20′ Es ist in kaltem und kochendem Wasser nicht, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether, sowie unter theilweiser Zersetzung in Alkohol; es schmilzt für sich bei 107 bis 109°, unter Wasser schon beim Siedepunkte desselben und zersetzt sich bei 200°. Durch Kochen mit Alkalien wird das Hexabromaceton in Bromoform übergeführt, ebenso wie durch Wasser bei 180°, rothe rauchende Salpetersäure verwandelt es bei 150° im geschlossenen Rohr in Brompikrin, Ammoniak unter Bildung von Bromoform in Tribromacetamid (1). Um dieses zu gewinnen, leitet man trockenes Ammoniakgas über das in einem Schiffchen befindliche Hexabromaceton. Die neue Verbindung krystallisirt in Prismen; Achsenverhältnifs a : b : c = 1 : 0,8911 : 0,5232. Beobachtete Flächen (010), (011), (323), (313). Winkel: (011) : (010) = 59°35′, (011) : (0$\bar{1}$1) = 60°51′, (313) : (010) = 80°10′, (323) : (010) = 70°48′, (011) : (313) = 32°57′, (011) : (323) = 27°22′, (313) : (31$\bar{3}$) = 121°40′, (313) : (3$\bar{1}$3) = 19°49′, (323) : (32$\bar{3}$) = 113°29′, (323) : (3$\bar{2}$3) = 38°16′. Schwefelsäure zersetzt das Tribromacetamid neben schwefels. Ammon in *Tribromessigsäure* (2) vom Schmelzpunkt 128 bis 130°. Die Reaction wird zweckmäfsig am Rückflufskühler bei 130 bis 140° während einiger Stunden vorgenommen und dazu ein Gemisch von 3 Thl. Schwefelsäure und 2 Thl. Wasser verwendet. — Behandelt man das in wässerigem Methylalkohol gelöste Hexabromaceton mit flüssigem Natriumamalgam, so bildet sich *Isopropylalkohol.* — Uebrigens läfst sich dieses gebromte Aceton

(1) JB. f. 1876, 777. — (2) JB. f. 1871, 551.

auch durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf salzs. Triamidophenol gewinnen.

C. Bodewig (1) untersuchte *phenolschwefelsaures Kalium* ($C_6H_5 . O . SO_3K$) (2) und *paraphenolsulfosaures Kalium* $\left(C_6H_4<^{OH}_{SO_3K}\right)$ krystallographisch. Jenes hat rhombisches Krystallsystem; a : b : c = 0,9534 : 1 : 2,2320, mit den Formen (001) 0P, (011) $\breve{P}\infty$, (111) P. Die Krystalle sind nach 0P tafelartig und meistens nur an einem Ende der Achse b ausgebildet. Beobachtete Winkel (001) : (011) = 65°43', (111) : ($\bar{1}$11) = 87°30', (111) : (11$\bar{1}$) = 34°21'. Sie sind vollkommen spaltbar nach 0P, deutlich nach $\infty\bar{P}\infty$; optische Achsenebene ist $\infty\breve{P}\infty$; erste Mittellinie ist die Verticalachse; Doppelbrechung positiv; scheinbarer Achsenwinkel in Luft :

2 E für	Li-Roth	= 87°33'
	Na-Gelb	= 87°58'
	Tl-Grün	= 88°35'.

Das paraphenolsulfos. Kalium (3) besitzt gleichfalls rhombisches Krystallsystem; a : b : c = 0,8790 : 1 : 1,0017. Beobachtete Flächen : (111) P, (110) ∞P, (010) $\infty\breve{P}\infty$. Die Krystalle sind tafelartig nach $\infty\breve{P}\infty$ und haben keine deutliche Spaltbarkeit. Beobachtete Winkel : (110) : (1$\bar{1}$0) = 82°42', (111) : (1$\bar{1}$1) = 66°59', (111) : ($\bar{1}$11) = 77°47', (111) : (110) = 33°8'. Optische Achsenebene ist 0P, Achse b erste Mittellinie; Doppelbrechung positiv. An einer natürlichen Platte nach (010) und einer parallel (100) geschliffenen wurden die Achsenwinkel in Oel bestimmt : $2H_a$: f. Li-Roth 75°4', f. Na-Gelb 75°37', f. Tl-Grün 76°6'; $2H_o$: f. Li-Roth 130°0', f. Na-Gelb 129°34', f. Tl-Grün 129°15'; woraus sich die Gröfse des wahren Achsenwinkels berechnet zu Li 2 V = 67°49', Na 2 V 68°15', Tl 2 V = 68°36'.

K. Stuckenberg (4) hat nachgewiesen, dafs die von Post (5) bereits beschriebene *Nitroorthophenolsulfosäure* mit

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 583 und 585. — (2) Baumann, JB. f. 1876, 449. — (3) Vgl. v. Rath, Ann. Phys. 136, 551. — (4) Ber. 1877, 55. — (5) JB. f. 1872, 603; f. 1873, 666.

der Sulfosäure aus Paranitrophenol (1) identisch ist. Nach Stuckenberg krystallisirt das neutrale *Baryumsalz* der Säure mit 2 Mol. Wasser :

$$\left(C_6H_3NO_2\left\{\begin{matrix}O\\SO_3\end{matrix}\right\rangle Ba + 2\,H_2O\right).$$

A. Michael und A. Adair (2) haben zur Darstellung der *aromatischen Sulfone* $(X)_2SO_2$ aus den Sulfosäuren sich statt des gebräuchlichen Schwefelsäureanhydrids des Phosphorsäureanhydrids bedient. Man erhitzt zu dem Ende ein Gemisch von Sulfosäure und einem Kohlenwasserstoff mit Phosphorsäureanhydrid einige Stunden lang im geschlossenen Rohr auf eine höhere Temperatur (bis gegen 200°), behandelt die resultirende Masse zunächst im Wasserdampfstrom, sodann mit verdünntem Kali und endlich mit Weingeist. Aus der letzteren Lösung gewinnt man sodann das reine Sulfon. Auf diese Weise wurde *Sulfotoluid (Toluolsulfon* $(C_7H_8)_2SO_2$*)* aus Paratoluolsulfosäure und Toluol nach sechs- bis achtstündigem Erhitzen auf 150 bis 170°, sowie α- und *β-Naphtylphenylsulfon* $\left(\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_6H_5\end{matrix}\right\}SO_2\Big)$ aus Benzolsulfosäure und Naphtalin nach acht- bis neunstündigem auf 170 bis 190° erhalten. Die hierzu dienende *Benzolsulfosäure* wurde durch gelindes Sieden von gleichen Volumen Benzol und gewöhnlicher englischer Schwefelsäure am Rückflufskühler während 20 bis 30 Stunden bereitet. Zur Reinigung und Trennung der isomeren Verbindungen verfährt man anfänglich nach der allgemeinen Vorschrift, indem man Sorge trägt, dafs der weingeistige Auszug gehörig erkaltet, um einen grofsen Theil mit aufgenommenen Harzes abzuscheiden. Das kalte alkoholische Filtrat wird darauf eingedampft, aus dem Rückstand durch mehrmalige Behandlung mit Aether, in welchem eine harzige Verunreinigung löslich ist, diese fast entfernt und die nun hinterbleibende Masse von neuem in Alkohol gelöst. Nachdem die

(1) Vgl. auch Kolbe und Gauhe, JB. f. 1868, 601 und Kekulé, JB. f. 1867, 686. — (2) Ber. 1877, 583.

gewonnene Flüssigkeit bis zur Abscheidung eines Oeles eingeengt ist, setzt man Aether bis zur völligen Lösung hinzu und läfst das Ganze an der Luft stehen, wodurch Krystalle von α-Naphtylphenylsulfon ausfallen, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aetheralkohol völlig rein zu erhalten sind. Die von den ersten Krystallen abgegossene Mutterlauge enthält das β-Naphtylphenylsulfon, welches durch Eindampfen und Reinigen des Rückstandes aus Alkohol gewonnen wird. *α-Naphtylphenylsulfon* bildet rhomboëdrische, zwischen 99,5 und 100,5° schmelzende Krystalle, welche in kaltem Alkohol oder Aether wenig, leicht in diesen heifsen Medien sowie in heifsem Benzol oder Eisessig löslich sind und keinen Glanz besitzen; *β-Naphtylphenylsulfon* krystallisirt in glänzenden voluminösen, fächerförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 115 bis 116°. Diese Verbindung läfst sich auch aus β-Naphtalinsulfosäure mit Benzol erhalten und ist wahrscheinlich identisch mit einer von Chrustschoff (1) aus Benzolsulfosäurechlorid und Naphtalin mittelst Zinkstaub erhaltenen Substanz.

L. Calderon (2) berichtet genauer über die Eigenschaften des *Resorcins*. Es krystallisirt im orthorhombischen System mit den Combinationen : ∞P (110), P̆∞ (101); zuweilen auch ∞P (110), ∞P̆2 (120), P̆∞ (101). a : b : c = 0,912326 : 1 : 0,587577. Die Krystalle sind häufig längs der Achse a verlängert und haben zuweilen das Ansehen eines vollkommenen Octaëders. Das Resorcin schmilzt bei 118°, siedet bei 276,5° unter einem Druck von 759,7 mm, sowie zwischen 200 und 210° unter einem Druck von 7 mm und zersetzt sich bei 300°. Die Dampfdichte, welche nach der Methode von Dumas unter vermindertem Drucke vorgenommen wurde, ergab nach zwei Bestimmungen im Mittel 3,862 statt der berechneten Zahl 3,8078. Das spec. Gewicht, in Schwefelkohlenstoff genommen, wurde bei 0° zu 1,2728, bei 15° zu 1,2717 bestimmt. Der Ausdehnungscoëfficient beträgt für die feste Substanz 0,00007868 zwischen 0 und 15°,

(1) JB. f. 1874, 674. — (2) Compt. rend. 84, 779; Chem. News 35, 247.

für die flüssige gleichmäfsig 0,0007114 zwischen 118 und 178°. Das Molekularvolum, aus dem flüssigen Resorcin zwischen 118 und 178° berechnet, ist gleich 92,26 (für 118°) bis 96,196 (bei 178°). Berechnet man das Molekularvolum für das flüssige und feste Resorcin bei 0°, so findet man für das erstere 86,43, für das zweite 85,13, also eine Differenz von 1,3; bei seinem Siedepunkt hat das Resorcin das Molekularvolum 103,17. Eine Vergleichung mit Phenol und Benzol ergiebt für 100° das Resultat :

	Dichte	Molekularvolum
Benzol	0,7938	98,26
Phenol	1,0128	92,9
Resorcin	1,2076	91,09.

Das Resorcin wird zu 86,4 Thl. bei 0°, zu 147,3 Thl. bei 12,5° und zu 228,6 Thl. bei 30° von Wasser gelöst.

J. Annaheim (1) bespricht in einer kleinen Mittheilung die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf *Resorcin* (2), wodurch ein schwefelhaltiger Körper entsteht.

A. Claus und Andreae (3) haben die Einwirkung von *Oxalsäure* auf *Resorcin* studirt. Erhitzt man 1 Mol. Resorcin mit 2 Mol. Oxalsäure im verschlossenen Rohr zwei bis drei Stunden lang auf 200°, so resultirt eine Masse, welche nach dem Verdünnen mit etwas Alkohol durch Eingiefsen in Wasser einen flockigen Niederschlag absetzt, der durch Lösen in Alkohol und Wiederausfällen durch Wasser gereinigt werden kann. Er bildet ein feines rothes, sehr hygroskopisches, durch Alkalien leicht zu lösendes Pulver von grüner Fluorescenz von der Zusammensetzung $C_{18}H_{8}O_{4}$. Der Körper ist in Eisessig wie Alkohol löslich und fällt aus seiner alkalischen Lösung durch Säuren unverändert aus; krystallinisch läfst er sich nicht erhalten. Essigsäureanhydrid verwandelt ihn durch Kochen in ein *Acetylderivat* ($C_{18}H_{7}O_{4}$. $C_{2}H_{3}O$), durch Eintragen von *Brom* in seine alkoholische Lö-

(1) Ber. 1877, 975 (Corresp.). — (2) Vgl. Piccard und Humbert, JB. f. 1876, 660. — (3) Ber. 1877, 1305.

sung bildet sich ein Substitutionsproduct. Vielleicht besitzt er die Constitution :

$$CO\begin{cases} C_6H_3O \\ C_6H_3\begin{cases} OH \\ OH. \end{cases} \end{cases}$$

Georg Reinhard (1) bereitete durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf *Resorcin* eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_4Cl_2O_2$.

L. Barth und H. Weidel (2) haben das Verhalten des *Resorcins* gegen *Salzsäure* näher untersucht, wodurch ein harzartiger dichroïtischer Körper entsteht, welcher seinen Eigenschaften nach identisch mit dem schon von anderen Forschern beobachteten Körper ist (3). Für die Reaction erhitzt man 20 g Resorcin mit 25 ccm concentrirter rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180°; das Product besteht aus einer sauren Flüssigkeit und einem unten liegenden Harze mit grünem Reflex, aus welchem nach folgender Methode zwei *Bleisalze* (A und B) (4) gewonnen werden konnten. Das lufttrockene Harz wird mit 96procentigem Alkohol behandelt, wodurch, obgleich langsam, fast eine völlige Lösung entsteht und bringt man den Rückstand derartig in Auflösung, dafs man ihn zunächst in Ammoniak löst, mit Säure ausfällt und das Präcipitat durch Alkohol aufnimmt. Versetzt man nun die vereinigten alkoholischen Auszüge mit alkoholischem Bleizucker, so scheidet sich zunächst das Bleisalz A ab, indefs aus dem Filtrat nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Wasser ein Gemisch von den Salzen A und B ausfällt. Um diese zu trennen, erwärmt man sie nach dem Trocknen mit Alkohol, wodurch B in Lösung geht, A aber zurückbleibt. Das *Bleisalz A* stellt ein violettrothes Pulver dar; zur Abscheidung des Bleies kann man es entweder in Eisessig lösen und mit Salzsäure versetzen, oder in

(1) Ber. 1877, 1504. — (2) Ber. 1877, 1464. — (3) Vgl. Barth und Senhofer, Resorcindiäthyläther gegen JH, JB. f. 1872, 546; E. Kopp, JB. f. 1873, 422; Boettinger und Barth, JB. f. 1876, 445. — (4) Im Original werden die Bleisalze mit B und C, die saure Flüssigkeit wird mit A bezeichnet.

Alkohol suspendiren und mit Schwefelwasserstoff zerlegen. In beiden Fällen wird die weitere Reinigung der bleifreien Substanz dadurch bewirkt, dafs man die Filtrate nach dem Befreien von Alkohol mit Wasser versetzt, den gewaschenen und getrockneten Niederschlag in Ammoniak löst und durch Salzsäure wieder abscheidet. Nach dem Abwaschen und Trocknen bildet er ein braunrothes amorphes Pulver, welches beim Drücken einen grünen Metallglanz annimmt, in Wasser fast nicht, in Aether und kaltem Alkohol sehr schwierig, in heifsem Alkohol sowie Eisessig ziemlich leicht löslich ist. Der Körper besitzt die Formel $C_{12}H_{10}O_3$; er schmilzt in höherer Temperatur, concentrirte Schwefelsäure löst ihn unverändert, wässerige Alkalien lösen zu tief dunkelrothen, grün fluorescirenden Flüssigkeiten. Die *Acetylverbindung* $[C_{12}H_8(C_2H_3O)_2O_3]$ läfst sich mittelst Acetylchlorid bei 100° bereiten und durch Ausfällen mit Wasser, Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen durch Wasser reinigen. Sie löst sich in Alkalien mit rothvioletter Farbe unverändert auf bei gewöhnlicher Temperatur, unter Zersetzung beim Erwärmen. Das *Tetrabromderivat* $(C_{12}H_6Br_4O_3)$ entsteht durch Zusatz von überschüssigem Brom zu einer Lösung des Körpers $C_{12}H_{10}O_3$ in Eisessig; man reinigt es durch Lösen in Alkohol und Wiederausfällen durch Wasser. Schmelzendes *Kali* verwandelt es in Resorcin, Erhitzen mit Zinkstaub giebt keine glatten Umsetzungsproducte; durch welche Reactionen dem Körper vielleicht die Constitution

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\O\end{cases}\quad C_6H_4\begin{cases}O\\OH\end{cases}$$

beizulegen ist. — Das *Bleisalz B* kann nach derselben für A beschriebenen Methode zerlegt, sowie die bleifreie Substanz gereinigt werden. Diese bildet nach dem Trocknen ein ziegelrothes amorphes Pulver, welches sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig sowie auch in Wasser etwas löslich ist. Wässerige Alkalien lösen es zu einer braungelben, veilchenblau fluorescirenden Flüssigkeit; es schmilzt bei höherer Temperatur und

hat die Zusammensetzung $C_{24}H_{18}O_5$. Die *Acetylverbindung* $[C_{24}H_{16}(C_2H_3O)_2O_5]$, welche der oben beschriebenen analog erhalten und gereinigt wird, stellt ein beim Reiben elektrisch werdendes zimmtbraunes Pulver dar, das in Alkalien kaum, in Alkohol sehr leicht löslich ist. Ein *Hexabromderivat* $(C_{24}H_{12}Br_6O_5)$ läfst sich nach der erwähnten Methode als lichtrothes, schwierig in Alkalien, leicht in Alkohol und Eisessig lösliches Pulver gewinnen; schmelzendes Kali erzeugt damit Resorcin und besitzt daher der Körper $C_{24}H_{18}O_5$ vielleicht die Zusammensetzung $OH . C_6H_4 . O . C_6H_4 . O . C_6H_4 . O . C_6H_4 . OH$. — Verschiedene Agentien, als Natriumamalgam, Phosphorchlorür und Phosphorchlorid, wirken auf die beschriebenen Umsetzungsproducte aus Resorcin und Salzsäure nicht ein, durch längeres Kochen mit Salpetersäure entsteht aus ihnen *Isophtalsäure*, unter Zerstörung eines grofsen Theils der Substanz. — Barth und Weidel bemerken endlich, dafs sich auf die Bildung der grünen Fluorescenz des Körpers $C_{12}H_{10}O_3$ ein *Nachweis des Resorcins* gründen läfst. Die Methode ist derart, dafs man Recorcin mit ein wenig Salzsäure in einem Röhrchen eingeschlossen einige Minuten auf 160 bis 180° erhitzt und nach dem Oeffnen des letzteren ein paar Tropfen Ammoniak hinzubringt. Selbst bei Anwendung von $^1/_8$ mg Resorcin beobachtet man noch die grüne Fluorescenz.

Nach R. Godeffroy (1) bildet sich beim Kochen von *Resorcin* mit neutralem chroms. Kalium saures chroms. Kalium und mit Ferricyankalium Ferrocyankalium.

J. Habermann (2) berichtet über die *Methyläther* des *Resorcins*. Man erhält dieselben durch Erhitzen eines innigen Gemisches von 1 Mol. entsprechenden Gewichtsmengen Resorcin, 2 Mol. methylschwefels. Kali und 2 Mol. Kaliumhydroxyd (welche Substanzen mit absolutem Alkohol zu einem dicken Brei angerührt wurden) im Rohr auf 160° vier bis fünf Stunden hindurch. Aus dem mit Schwefelsäure gesättigten und darauf mit Aether

(1) Arch. Pharm. [3] **10**, 213. — (2) Ber. 1877, 867; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **74**, 490.

ausgeschüttelten Rohproduct lassen sich die gebildeten Mono- und Dimethylresorcinäther derart von einander trennen, daſs man den öligen Rückstand von der Aetherlösung mit Wasserdampf destillirt. Hierbei verflüchtigt sich das Dimethylderivat, während das Monoderivat mit unverändertem Resorcin gemengt im Destillirkolben hinterbleibt. Die beiden letzteren gewinnt man durch Aufnehmen des Kolbenrückstandes mit Aether und trennt sie mittelst fractionirter Destillation. *Monomethylresorcin* $\left(C_6H_4\langle^{OCH_3}_{OH}\right)$, durch Fractioniren gereinigt, bildet eine das Licht stark brechende farblose Flüssigkeit von höherem spec. Gewicht als 1. Es ist ziemlich in kaltem, reichlicher in heiſsem Wasser löslich, sowie sehr leicht in Alkohol und Aether, wird bei — 17,5° zu einem dicklichen Syrup und siedet bei 243 bis 244°. Mit alkoholischem Kali giebt der Aether einen dicken Syrup, mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung eine violette Färbung. Die Dampfdichte wurde zu 4,2505 (statt theoretisch 4,2877) gefunden. — *Dimethylresorcin* $[C_6H_4(OCH_3)_2]$ stellt ein dem Monoderivat sehr ähnliches farbloses lichtbrechendes Oel von höherem spec. Gewicht als 1 vor, das bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser sehr wenig, beim Siedepunkt indeſs darin leicht und sehr leicht in Weingeist oder Aether löslich ist. Bei — 17,5° erscheint es etwas dickflüssiger, es siedet bei 214 bis 215°. Die Dampfdichte wurde = 4,7050 statt 4,7781 gefunden. Die wässerige Lösung des Körpers zeigt keine Violettfärbung mit Eisenchlorid. — Bei dieser Gelegenheit giebt Habermann eine Zusammenstellung der Eigenschaften von den Methyläthern der *Dioxybenzole*.

C. Bodewig (1) untersuchte das *resorcinmonoschwefels. Kalium* und das isomere *hydrochinonmonoschwefels. Kalium* krystallographisch. Das erstere $\left(C_6H_4\langle^{OH}_{O.SO_3K}\right)$ ist triklin. a : b : c = 0,7419 : 1 : 0,7021. Winkel der Achsenebenen und

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 584.

der Achsen im positiven Oktanten : A = 83°45′, α = 87°20′; B = 112°54′, β = 112°14′; C = 80°9′, γ = 81°55′. Beobachtete Formen : (1$\bar{1}$0) ∞,′P, (110) ∞P,′, (001) 0P, (0$\bar{1}$1) ′P̆,∞ und (010) ∞P̆∞. Spaltbar nach (100) ∞P̄∞. Die Krystalle sind Zwillinge nach (010). Beobachtete Winkel : (100) : (010) = 99°51′, (100) : (001) = 67°6′, (010) : (001) = 96°15′, (010) : (0$\bar{1}$1) = 52°25′, (1$\bar{1}$0) : (010) = 48°56′. — Hydrochinonmonoschwefels. Kalium hat rhombisches Krystallsystem. a : b : c = 0,7641 : 1 : 2,0965. Beobachtete Formen : (001) 0P, (112) ½P, (111) P, (011) P̆∞, (010) ∞P̆∞; Winkel : (111) : (11$\bar{1}$) = 32°18′, (111) : ($\bar{1}$11) = 99°30′, (111) : (1$\bar{1}$1) = 71°22′, (112) : (11$\bar{2}$) = 59°42′, (011) : (01$\bar{1}$) = 50°38′. Die Krystalle sind nach (001) tafelförmig und unregelmäfsig entwickelt. Optische Achsenebene (010), Achse c erste Mittellinie; Doppelbrechung positiv. Scheinbarer Achsenwinkel in Oel :

Li-Roth :	$2 H_a$ =	88°16′
Na-Gelb		88°39′
Tl-Grün		84°3′.

O. Lehmann (1) hat das *Hydrochinon* als dimorph erkannt. Die eine Krystallform ist die gewöhnliche stabile b, welche beim Krystallisiren des Körpers aus Wasser entsteht, die andere a ist die labile, welche sich beim Sublimiren des gewöhnlichen Hydrochinons bildet. Diese erscheint in Blättchen, monoklinen Krystallen vom Achsenverhältnifs a : b : c = 2,605 : 1 : 1,558; β = 73°. Die nur ungenauen Messungen ergaben die Flächen (001) 0P, (100) ∞P∞, ($\bar{1}$11) +P und den Winkel ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 112°4′. Die Auslöschungsrichtungen liegen diagonal, die Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene. An einer gegen die Mittellinie geneigten Platte wurde der Winkel der beiden Achsen in Oel = 92° befunden. Die stabile Modification b ist hexagonal, rhomboëdrisch-hemiëdrisch; a : c = 1 : 0,6591 und bildet lang ausgebildete Prismen zweiter

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 44.

Ordnung, mit der Fläche $(11\bar{2}0)$ $\infty P2$, an deren Ende entweder nur $(10\bar{1}1)$ $+R$ oder $(01\bar{1}2)$ $-\frac{1}{2}R$ sowie $(01\bar{1}1)$ $-R$ auftreten. Die beobachteten Winkel sind $(01\bar{1}1):(01\bar{1}1) = 62^{0}57'$, $(10\bar{1}1):(11\bar{2}0) = 58^{0}22'$. Die Doppelbrechung ist schwach positiv. Die Krystalle der labilen Modification scheinen beim langsamen Erkalten nach ihrer Bildung zuweilen in die stabile Modification wieder überzugehen.

F. Krafft (1) ist bei einer Wiederholung der Arbeit von Carius über *Trichlorphenomalsäure* (2) zu dem Resultat gekommen, dafs dieselbe mit *Trichlorhydrochinon* (3) identisch ist. Wie dieses bildet sie bei der Oxydation mit Salpetersäure Trichlorchinon (Schmelzp. 165 bis 166°), welches letztere durch schweflige Säure wieder in Trichlorhydrochinon übergeführt werden kann. Als Nebenproduct wurde bei der Reaction ein schon von Carius beobachtetes *Dichlorchinon* aufgefunden, das nach Krafft mit dem von Faust (4) dargestellten wahrscheinlich isomer ist, bei 164° schmilzt und durch Reduction mittelst schwefliger Säure in ein bei 172° schmelzendes *Dichlorhydrochinon* übergeführt werden kann (5).

C. Gundelach (6) berichtet über ein aus dem Xylol erhaltenes zweiatomiges *Phenol*. Dasselbe wurde aus der Sulfosäure gewonnen, welche durch Behandeln des Monochlorxylols vom Siedepunkte 180 bis 189° (aus Steinkohlentheerxylol vom Siedepunkte 138 bis 141° unter Hinzufügung von 5 Proc. seines Gewichtes Jod bereitet) mit Schwefelsäure entsteht. Im Allgemeinen war das hierbei eingehaltene Verfahren dasjenige von Vogt und Henninger (7) für die Synthese des Orcins. Man erhitzt zu dem Ende das Monochlorxylol mit dem Zweifachen seines Gewichts einer Mischung aus gleichen Theilen rauchender und 66 grädiger Schwefelsäure einige Stunden hindurch. Die erhaltene Sulfosäure wird ins Baryumsalz überge-

(1) Ber. 1877, 797. — (2) JB. f. 1867, 645. — (3) Daselbst, 653. — (4) JB. f. 1867, 613. — (5) Schon von Städeler erhalten; vgl. JB. f. 1849, 320 u. 321. — (6) Bull. soc. chim. [2] [illegible], 342. — (7) JB. f. 1872, 410.

führt, dieses durch schwefels. Kalium zersetzt und das Kaliumsalz mehrfach umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise perlmutterglänzende Nadeln, welche den gröfsten Theil des Salzgemisches verschiedener Sulfosäuren ausmachen. Dieses Kaliumsalz ist offenbar *isoxylolsulfosaures Kalium*, da es dieselbe Zusammensetzung ($C_8H_8ClSO_3K + H_2O$), sowie dieselben Eigenschaften zeigt wie ein Salz, welches aus einem sorgfältig mit verdünnter Salpetersäure behandelten Xylol gewonnen wird. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und verliert das Krystallwasser bei 100°. Wird dieses Salz mit 2 Thl. caustischen Kali's in einer Silberschale auf 230° erhitzt, so beginnt eine Wasserstoffentbindung, welche gegen 250° stetig wird. Ist diefs geschehen, so wirft man zur Gewinnung des gebildeten Phenols die Masse in warmes Wasser, übersättigt mit Salzsäure, läfst erkalten, filtrirt und zieht das Filtrat anfangs zur Entfernung von etwas Kresotinsäure mit Benzol, später mit Aether aus. Das ausgezogene, vom Aether durch Destillation befreite Phenol wird nach dem völligen Eindicken im Vacuum mehrfach von neuem mit Aether aufgenommen, von diesem wieder befreit und endlich im Vacuum destillirt. Es resultirt sodann ein bräunliches Destillat, aus welchem man durch Aufnehmen mit Wasser, Filtriren, Verdampfen des Filtrats im Vacuum, Lösen der erhaltenen braunen Krystalle in schwachem Alkohol, abermaliges Abdampfen des Filtrats im Vacuum und Umkrystallisiren der gelben Krystalle aus schwachem Alkohol das reine Phenol darstellt. Dieses bildet mikroskopische Prismen, welche ziemlich in Wasser und sehr leicht in Alkohol sowie Aether löslich sind. Sie schmelzen gegen 120° und geben mit unterchlorigs. Calcium eine rothe Färbung. Vielleicht ist dieses Phenol identisch mit *Betaorcin*.

O. Loew (1) hat durch Oxydation von *Pyrogallol* mit Luft bei Gegenwart von phosphors. Natron (neutralem Na_3PO_4?) das von Wichelhaus (2) dargestellte *Pyrogallochinon* unter

(1) J. pr. Chem. [2] 15, 322. — (2) JB. f. 1872, 477.

Kohlensäureentwicklung erhalten. Dasselbe läfst sich aus dem Gemisch durch Aether ausschütteln und zugleich dadurch von den bei der Reaction entstehenden zwei anderen Körpern, von denen der eine (eine Säure) nur nach dem Ansäuren durch Aether, der andere damit so gut wie nicht in Lösung geht, trennen. Um das Pyrogallochinon in gröfserer Menge nach dieser Methode darzustellen, werden 10 g Pyrogallol mit 25 g phosphors. Natron mit 250 ccm Wasser versetzt, das Ganze auf 50° erwärmt und eine halbe Stunde in einem von Demselben construirten *Schüttelapparat* (1) geschüttelt. Eine ähnliche, doch geringere Wirkung wie das phosphors. Natron besitzen Alkalisalze mit schwachen Säuren, wie Essigsäure, Borsäure. Unterschwefligs. Natron bewirkt kräftige Oxydation, aber nur als Sauerstoffüberträger, ohne selbst dabei oxydirt zu werden; schwefels. Ammoniak, schwefels. Magnesia und Jodkalium haben eine schwache Wirkung, Chloride, Nitrate und Sulfate des Kali's wie Natrons wirken nicht. Das Pyrogallochinon löst sich nach Loew schwer in Wasser, etwas mehr in Alkohol, besser in Aether und Chloroform sowie in phosphors. Natron. Es reducirt Fehling'sche Lösung und salpeters. Silber, seine wässerige Lösung giebt mit Eisenoxydulsalzen eine blauviolette Fällung, mit Kupfer- und Bleisalzen rothbraune Niederschläge und färbt Eisenchlorid dunkel. Die schon von Wichelhaus (2) beobachtete blaue Färbung, welche Alkalien damit hervorbringen, tritt nur bei Gegenwart von freiem Sauerstoff ein. — Stickoxyd und *Cyan* werden von Pyrogallol lebhaft absobirt; mit diesem bildet es eine directe Verbindung $C_6H_6O_3$, CN oder X ($C_6H_6O_3$,CN). Dieselbe zersetzt sich schon beim Aufbewahren, rascher durch Erhitzen auf 100° unter Bildung eines braunrothen harzigen, in Alkohol löslichen Rückstandes und sublimirbaren, wahrscheinlich aus Pyrogallol bestehenden Nadeln. Dieses bildet sich auch aus dem Körper mittelst warmer Salzsäure. — Gleichfalls mit *Cyanamid* vereinigt sich Pyrogallol durch Verdunsten

(1) Dieser JB.: Apparate. — (2) JB. f. 1872, 477.

wässeriger Lösungen beider Körper. Die Verbindung ist in Aether unlöslich.

Setzt man nach R. Benedikt (1) zu einer Lösung von 1 Thl. *Phloroglucin* in Wasser allmählich 10 Thl. *Brom*, so erhält man aus dem anfänglich gebildeten Tribromphloroglucin (2) ein neues Product, *Phlorobromin*. Um dieses rein darzustellen, giefst man von dem gebildeten harten Klumpen das Flüssige ab, läfst denselben lufttrocken werden und krystallisirt ihn aus Chloroform um, erwärmt die gewonnenen Prismen mit Wasser und überschüssigem Brom so lange auf dem Wasserbade, bis das Brom vertrieben ist und krystallisirt abermals aus Chloroform um. Die so gewonnenen farblosen Prismen haben die Formel C_6Br_9HO, schmelzen bei 152°, zersetzen sich bei höherer Temperatur, sind unlöslich in Wasser und werden weder von kochender Kalilauge, noch kochender Salpetersäure, noch Natriumamalgam angegriffen. Nach Messungen von Ditscheiner gehören die Prismen dem rhombischen System an, haben die Flächen (001), (110), (010), das Achsenverhältnifs a : b = 1 : 1,1988 und die Winkel (010) : (110) = 39°55′; (110) : ($\bar{1}$10) = 79°50′; (110) : (1$\bar{1}$0) = 100°10′. Durch wässeriges Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur wird Phlorobromin neben *Bromoform* zu einem Körper von der Formel $C_5Br_6H_4N_2$ verändert, welcher bei 124° schmilzt und grofse weifse Krystalle oder durchsichtige Blätter bildet. Er wird aus der ammoniakalischen Lösung durch Uebersättigen mit Schwefelsäure, Ausziehen mit Aether, Verdunsten der ätherischen Lösung und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Wasser mittelst Blutkohle rein gewonnen. Diese Verbindung wird durch Kalilauge unter Bildung von Ammoniak und Bromoform zerlegt, sowie durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure während einiger Stunden auf 120° im Rohr (2) in eine bromhaltige *Säure* verwandelt. Löst man Phlorobromin in warmem Alkohol und setzt nach

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76; 117; Ann. Chem. 199, 165. — (2) Siehe Beckurts und Otto, diesen JB. : Propionsäure.

einigen Stunden viel kaltes Wasser hinzu, so fallen neben einem Oel feine Nadeln aus, welche nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Chloroform sich als *Pentabromaceton* (1) erwiesen. Dasselbe schmolz bei 76° und zeigte sich mit dem direct aus Aceton dargestellten Präparat auch krystallographisch identisch. Es bildet Prismen mit dem Achsenverhältniſs a : b : c = 1 : 0,6982 : 0,6928. Beobachtete Flächen (111), (120), (010); Winkel : (111) : (1̄11) = 52°20′, (111) : (1̄11) = 78°20′, (111) : (1̄20) = 63°35′, (111) : (120) = 43°28′, (120) : (010) = 35°30′, (120) : (1̄20) = 71°16′. Entgegen den Angaben von Cloëz (1) wird Pentabromaceton nicht nur durch alkoholische, sondern auch durch wässerige Ammoniakflüssigkeit leicht in *Dibromacetamid* übergeführt, welches durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (2) *Dibromessigsäure* liefert.

Nach G. Mazzara (3) giebt *Dichlorkresol* (4), aus Salicylaldehyd und Phosphorpentachlorid, mit Kaliumalkoholat behandelt *Salicylaldehyd* zurück und kein Aethylderivat.

Die von G. Vogt und A. Henninger (5) ausgeführte Darstellung des *Orcins* aus Chlortoluolsulfosäure ist patentirt worden (6). Aus diesem Orcin wird mit Leichtigkeit *Orceïn* (7) gewonnen.

J. Stenhouse und Ch. Groves (8) berichten über *Nitroso-* und *Nitroorcin*. Nach vergeblichen Versuchen, das Nitrosoorcin in reichlicher Menge durch Einwirkuug von salpetrigs. Kalium oder salpetriger Säure auf Orcin darzustellen, lieſsen Sie letzteres gegen Bleikammerkrystalle $\left(SO_4\begin{cases}NO\\H\end{cases}\right)$, welche in

(1) Cahours, JB. f. 1847 u. 1848, 502; f. 1862, 318; Cloëz, JB. f. 1861, 369; Grimaux, JB. f. 1874, 522; Steiner, daselbst, 559. — (2) Beckurts und Otto, dieser JB. : Propionsäure. — (3) Ber. 1877, 82 (Corresp.). — (4) Henry, JB. f. 1869, 508. — (5) JB. f. 1872, 410. — (6) Dingl. pol. J. **222**, 222 aus Moniteur de la Teinture, 1876, 58. — (7) JB. f. 1875, 690. — (8) Chem. Soc. J. 1877, **1**, 544; Ann. Chem. **188**, 353; Ber. 1877, 274; Chem. News **35**, 35.

conc. Schwefelsäure aufgelöst waren, reagiren. Die Reaction verläuft nach der Gleichung :

$$C_7H_6(OH)_2 + 2\,H.NO.SO_4 = C_7H_4(NO)_2(OH)_2 + 2\,H_2SO_4$$

und fügt man zur Ausführung derselben die Lösung der Bleikammerkrystalle einer verdünnten wässerigen Orcinlösung hinzu. Dabei ist es nöthig, die Gegenwart freier Salpetersäure zu vermeiden und leitet man daher zweckmäfsig zur Bereitung des Nitrosylsulfats Salpetrigsäureanhydrid (aus arseniger Säure und Salpetersäure von 1,3 bis 1,31 spec. Gew. mittelst des Wasserbades) in conc. Schwefelsäure und zwar das Gas aus 200 ccm Salpetersäure in 250 g Schwefelsäure. Zu der so erhaltenen Lösung fügt man noch so viel von letzterer Säure hinzu, dafs sie 15 Proc. N_2O_3 enthält. Von dieser Lösung werden 100 Thl. allmählich unter fortwährendem Schütteln zu 20 Thl. krystallisirtem Orcin, die in 2000 Thl. Wasser gelöst wurden, gefügt; am besten derart, dafs man das Nitrosylsulfat unter die Oberfläche der Flüssigkeit bringt. Nach 18 bis 24 Stunden hat sich das Dinitrosoresorcin in Form eines gelblichbraunen Pulvers gebildet, welches zur Reinigung mit kaltem Wasser gewaschen, in das Ammoniaksalz verwandelt und aus diesem durch Schwefelsäure unter Wiederholung der ganzen Operation ausgefällt wird. Zur Darstellung des Ammoniaksalzes verfährt man übrigens zweckmäfsig folgendermafsen : Das feuchte Nitrosoorcin wird in 10 bis 15 Thl. Alkohol suspendirt und allmählich ein Quantum von so viel alkoholischem Ammoniak in kleinen Antheilen und Pausen hinzugefügt, bis das braune Pulver vollständig in ein krystallinisches grünes Pulver verwandelt ist. Endlich fügt man ein wenig überschüssiges Ammoniak hinzu, läfst einige Minuten stehen, prefst dann die nach letzterem riechenden Krystalle von der braunen Mutterlauge ab und bewirkt die Zersetzung der grünen Masse durch Hinstellen mit verdünnter Schwefelsäure. Das so erhaltene Product ist von ziemlich heller Farbe; im Falle es noch mit etwas Blei verunreinigt sein sollte (aus der Schwefelsäure stammend), so mufs es in wässerigem Natriumhydroxyd gelöst und aus der filtrirten Lösung durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt werden. Man trocknet es endlich im

Vacuum; es besitzt die Formel $C_6H(CH_3)(NO)_2(OH)_2 + H_2O$. Dieses reine *Dinitrosoorcin* ist ein blafs gefärbtes krystallinisches Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und dergleichen beinahe unlöslich ist, hingegen mittelst Eisessig aufgenommen werden und aus dieser Lösung durch Wasser abgeschieden werden kann. Auch kalte concentrirte Schwefelsäure löst es auf und läfst es nach Hinzufügung von Wasser wieder ausfallen; erhitzt man es jedoch mit der Säure, so erleidet es ebenso wie durch Kochen mit Alkohol Zersetzung. Beim Erhitzen auf 110° fängt das Dinitrosoorcin an dunkel zu werden, es schmilzt endlich beim stärkeren Erhitzen (auf dem Platinblech), indem es sich dabei zersetzt. Uebrigens läfst sich der neue Körper auch dadurch in ausgeprägten Krystallen gewinnen, dafs man 4 Thl. in 400 Thl. Wasser gelösten Orcins hinzufügt zu einer Lösung von 20 Thl. Nitrosylsulfats in 1600 Thl. Wassers und das Ganze 24 Stunden stehen läfst. Nach Verlauf dieser Zeit haben sich aus der Masse durchscheinende, tief gelbe Prismen abgeschieden. Die *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumsalze* des Dinitrosoorcins sind grüne krystallinische, in Wasser gut, in Alkohol wenig lösliche Verbindungen, von denen das Ammoniumsalz durch längere Berührung mit alkoholischem Ammoniak zersetzt wird. Die betreffenden Salze der alkalischen Erden und der schweren Metalle sind braune unlösliche Niederschläge. — Oxydirt man das Dinitrosoorcin, so verwandelt es sich bei Anwendung starker Säure in *Trinitro-* (1), bei Anwendung verdünnter in *Dinitroorcin* $[C_6H(CH_3)(NO_2)_2(OH)_2]$ neben gleichzeitig entstehender Oxalsäure. Zur Darstellung des Dinitroproducts bringt man 1 Thl. gepulverten Dinitrosoorcins in das Vierfache seines Gewichts Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3, hält die Mischung kalt und rührt, nachdem sich eine Paste gebildet hat, diese häufig um. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen wird der Masse ein gleicher Antheil kalten Wassers hinzugefügt und das Ungelöste auf dem Filter gesammelt. Das

(1) JB. f. 1863, 560.

trockene Product wird sodann mit kaltem Aether aufgenommen, das gewonnene Filtrat verdampft und der Rückstand zwei- bis dreimal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Das reine Dinitroorcin bildet rhombische Tafeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich, löslicher in kochendem Wasser, sehr leicht in Aether sowie in 18 Thl. Alkohol von 15° löslich sind. Aufserdem löst es sich fast nicht in Petroleum, wenig in Schwefelkohlenstoff und leicht in heifsem Benzol. Es schmilzt bei 164,5° (2° höher als das Trinitroorcin) und kann bis 190° ohne Aenderung erhitzt werden. In concentrirter Schwefelsäure ist es wenig löslich, erhitzt man es jedoch damit, so löst es sich unter Brausen; durch heifse concentrirte Salpetersäure wird es in Trinitroorcin verwandelt. Die Alkali*salze* wie das Ammoniumsalz des Dinitroorcins sind in Wasser leicht löslich und daher schwierig krystallinisch zu erhalten; sie besitzen eine orangerothe Farbe. Ein Silbersalz läfst sich nicht erhalten, da das Dinitroorcin beim Kochen reducirend, unter Bildung eines Silberspiegels auf in Wasser vertheiltes Silberoxyd und -carbonat einwirkt. Doch lassen sich zwei *Baryumsalze* darstellen, von denen das eine in Wasser fast unlöslich und von tief carmoisinrother Farbe ist, das andere seidenartige Nadeln von glänzend gelber Farbe bildet, welche in kochendem Wasser spärlich löslich sind. Das erstere Salz entsteht durch Hinzufügen einer wässerigen Lösung von Baryumhydroxyd im Ueberschufs zu einer Lösung von Dinitroorcin in Alkohol und Kochen, wobei die Verbindung als krystallinisches Pulver ausfällt. Kocht man dieses mit Wasser und einem Ueberschufs von Dinitroorcin, so löst es sich auf und beim Abkühlen der Lösung scheidet sich ein *saures* Salz in orangegelben Nadeln ab (1). Zur Darstellung des letzteren ist es übrigens zweckmäfsig, in folgender Weise zu operiren : 2 Thl. Dinitroorcin werden in 40 Thl. Alkohol aufgelöst und wird die Lösung in zwei wenig ungleiche Theile getheilt. Den kleineren

(1) Aus der Abhandlung ist nicht klar ersichtlich, ob dieses saure Salz mit dem erwähnten, in glänzend gelben Nadeln krystallisirenden identisch ist oder nicht. *(F.)*

Theil derselben bringt man nun nach dem Verdünnen mit seinem gleichen Volum heifsen Wassers zum Kochen und fügt ihm eine kalt gesättigte wässerige Lösung von Baryumhydroxyd in geringem Ueberschufs hinzu. Das entstehende Präcipitat des carmoisinrothen Baryumsalzes läfst man in dem verschlossenen Gefäfs sich absetzen, wäscht es sodann aus und kocht es endlich mit einer beträchtlichen Menge Wasser und dem anderen restirenden Theil der alkoholischen Dinitroorcinlösung. Beim Erkalten der erfolgten Lösung scheiden sich nadelförmige Krystalle des sauren Salzes ab, welche zur Reinigung einmal aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden. Sie besitzen die Zusammensetzung :

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(NO_2)_2OH \\ C_7H_4(NO_2)_2OH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \Big> Ba + H_2O.$$

— Stenhouse und Groves erwähnen im Anschlufs hieran, dafs die oben beschriebene Lösung von Nitrosylsulfat vortheilhaft anstatt des gebräuchlichen Kaliumnitrits zur Darstellung von *Nitrosoderivaten* dienen könne. So erhielten Sie *Dinitrosoresorcin* (1) und *Nitrosophenol* (2) mittelst des Nitrosylsulfats in reichlicher Ausbeute.

F. Tiemann und B. Mendelson (3) haben eine Untersuchung über *Kreosol* und *Phlorol,* die Bestandtheile des *Buchenholztheerkreosots*, veröffentlicht. Wie schon früher (4) mitgetheilt, entsteht durch Oxydation des Kreosols die *Vanillinsäure* (5) und ist nur hinzuzufügen, dafs das bei dieser Gelegenheit dargestellte *Acetylkreosol* nach der neueren Angabe zwischen 246 und 248° (frühere Angabe 245°) siedet. — Phlorol (6) wurde zunächst in *Methylphlorol* verwandelt und wurden dazu die von der Bereitung des Kreosolkaliums (7) stammenden alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen benutzt. Diese lieferten nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade, Ansäuren des wässerigen

(1) Fitz, JB. f. 1875, 429. — (2) Baeyer und Caro, JB. f. 1874, 730; ter Meer, JB. f. 1875, 418. — (3) Ber. 1877, 57. — (4) JB. f. 1876, 598. — (5) JB. f. 1875, 580. — (6) Marasse, JB. f. 1869, 460. — (7) JB. f. 1875, 482.

Rückstands mit Salzsäure, Ausziehen mit Aether und Verdunsten des letzteren ein Oel, das um 220° siedete und mit Kaliumhydroxyd, Jodmethyl und Methylalkohol einige Stunden am Rückflufskühler gekocht wurde. Das Reactionsproduct schied nach Entfernen des Methylalkohols durch das Wasserbad auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, dafs sich bei der Rectification in einen bei 215° und einen um 200° siedenden Antheil zerlegte. Letzterer, das rohe Methylphlorol, gab in 20 Thl. Wasser vertheilt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (1 : 40) am Rückflufskühler gekocht ein Säuregemisch, das mit Kaliumhydroxyd zur Entfernung der darin vorhandenen Methylgruppen kurze Zeit geschmolzen wurde; die sodann aus der Kalischmelze durch Salzsäure erhaltene Substanz erwies sich mit der *Oxyphtalsäure (Orthophenoldicarbonsäure)* von Ost (1) identisch. Auf diese Versuche gestützt betrachten Sie das Phlorol aus Buchenholztheer als ein *Oxyxylol* von der Formel $C_6H_3(CH_3)_2OH$. Das aus phloretinsaurem Kalk (2) dargestellte Phlorol ist nach Ihnen ein Aethylphenol.

Die Abhandlung von E. Paternò und P. Spica (3) über *Cumophenol* ist auch in ein deutsches Journal übergegangen (4). Hinzuzufügen ist, dafs *Cumylacetat* $\left(C_6H_4\langle{}^{C_3H_7}_{OC_2H_3O}\right)$, aus Cumophenol und Chloracetyl erhalten, eine bei 244° (756 mm Druck) siedende Flüssigkeit mit dem spec. Gew. 1,026 darstellt.

Ladenburg und Engelbrecht (5) haben, wie schon S. 369 dieses Berichts erwähnt, ein identisches Dioxythymochinon einerseits aus Dinitrothymol, andererseits aus Oxythymochinon dargestellt. Dinitrothymol (6) wurde zu dem Ende mittelst des aus Wasser gereinigten Kaliumsalzes und Jodäthyl derart zunächst in den Aether übergeführt, dafs man dem Gemisch Alkohol bis zur Bildung eines Breies hinzugab und das Ganze in zugeschmolzenen Röhren auf 140 bis 150° erhitzte. Der ge-

(1) JB. f. 1876, 592. — (2) Vgl. Körner und Corbetta, JB. f. 1874, 654. — (3) JB. f. 1876, 455. — (4) Ber. 1877, 88 (Corresp.). — (5) Ber. 1877, 1218. — (6) JB. f. 1871, 483.

wonnene *Dinitrothymoläther* [$C_{10}H_{11}(NO_2)_2OC_2H_5$] krystallisirt aus Alkohol in anscheinend monoklinen, bei 52 bis 53° schmelzenden Tafeln, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser sehr wenig löslich sind und sich bei der Destillation zersetzen. Dieser Aether wurde mit Zinn und Salzsäure zur Reduction behandelt, das Zinn aus der Lösung gefällt, diese eingetrocknet und die rückständige Masse aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt. Die von der Salzsäure möglichst befreiten Krystalle lieferten durch Destillation mit Wasserdampf in einer verdünnten wässerigen Lösung von Eisenchlorid ein Oxydationsproduct, das sich in der Vorlage ansammelte und als *Oxythymochinon* (1) vom Schmelzpunkt 169 bis 172° sich erwies. In der Mutterlauge von der Abscheidung dieses Körpers fand sich eine bei 210° schmelzende Substanz vor, die wahrscheinlich aus dem weiter unten besprochenen Dioxythymochinon (2) bestand. . Dasselbe Dioxythymochinon entsteht neben nicht ganz rein erhaltenem *Monochloroxythymochinon* ($C_{10}H_{10}OH.Cl.O_2$) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dinitrothymol, Reduction desselben und Oxydation des gewonnenen Products mittelst Chromsäure. Es werden dazu 20 bis 25 g Dinitrothymol in einem Becherglase mit der doppelten Menge Phosphorchlorid gemengt und allmählich bis 115 oder 120° erhitzt, zum Beginn der Reaction. Ist dieß geschehen, so hört man so lange mit dem Erhitzen auf, als noch von selbst eine lebhafte Einwirkung statthat und beendigt diese alsdann durch abermaliges, schließlich bis zum Sieden fortgesetztes Erhitzen. Man destillirt danach das gebildete Phosphoroxychlorid im Oelbade ab, gießt den Rückstand in Wasser, wäscht die ausfallende klebrige Masse mit kohlens. Natrium und Wasser und krystallisirt diese mittelst Thierkohle mehrmals aus Alkohol um. Das so bereitete *Dinitrochlorcymol* [$C_{10}H_{11}Cl(NO_2)_2$] bildet hellgelbe, bei 100 bis 101° schmelzende Prismen, die in Alkohol und Aether leicht, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwer löslich sind. Zur Reduction werden zweckmäßig

(1) JB. f. 1871, 539. — (2) Daselbst.

nur kleinere Mengen bei möglichst niedriger Temperatur mit Zinn und Salzsäure behandelt; die vom Zinn befreite und durch Eintrocknen der Lösung gewonnene salzsaure *Amido*verbindung wird zur Oxydation mit 2 Thl. Kaliumdichromat und 3 Thl. concentrirter Schwefelsäure derart behandelt, dafs man circa 3 g derselben in viel Wasser gelöst mit dem gleichfalls mit viel Wasser verdünnten Oxydationsgemisch der Destillation unterwirft; die in der Vorlage sich aus dem Wasser abscheidende Substanz konnte durch fractionirte Krystallisation in Oxythymochinon und in einen leicht löslichen chlorhaltigen Körper zerlegt werden, welcher letztere durch lang fortgesetzte Sublimation auf dem Wasserbade in mit Bechergläsern überstülpten Uhrschalen zu reinigen war. Die anfänglich gewonnenen Sublimate zeigten sich fast chlorfrei und wurde die Sublimation so lange fortgesetzt, bis Sublimat und Rückstand gleichen Schmelzpunkt (120 bis 122°) zeigten. Letzterer wurde danach aus Alkohol umkrystallisirt. Das so dargestellte, nicht völlig reine *Chloroxythymochinon* krystallisirt in citronengelben, bei 122° schmelzenden, in Alkohol und Toluol leicht löslichen, sowie leicht sublimirbaren Prismen. Kocht man seine kalische (violett gefärbte) Lösung, aus welcher Säuren das Chinon unverändert ausfällen, so wird das Chlor desselben durch Hydroxyl ersetzt und man erhält durch Abscheiden mittelst Salzsäure und mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol *Dioxythymochinon* in kirschrothen Prismen. Diese schmelzen bei 220°, sublimiren unzersetzt und sind in Alkohol schwer, in Wasser sehr schwer löslich. Ammoniak und Kali lösen die Verbindung mit violetter Farbe. Die verdünnte ammoniakalische Lösung wird nicht durch Chlorbaryum, die kalische nicht durch Alaun gefällt. — Dasselbe Dioxythymochinon entsteht nun aufser als weiter oben erwähntes Nebenproduct und in der bezeichneten Weise noch aus dem Oxythymochinon mittelst Jodäthyl (1) und Kali neben unverändertem Oxythymochinon, oder besser durch Kochen einer concentrirten Lösung

(1) Carstanjen, JB. f. 1871, 540.

von Oxythymochinon mit Kali, indem man damit so lange fortführt, bis die anfängliche violette Lösung völlig braunroth geworden ist. Man fällt mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um.

J. Stenhouse und C. E. Groves (1) haben das *Nitroso-β-Naphtol* (2) mittelst Nitrosylsulfat nach folgender Methode in reichlicher Ausbeute gewonnen. 1 Thl. β-Naphtol (3) wurde in 10 Thl. heifsen Wassers unter Hinzufügung von 1 Raumthl. Natronlauge (spec. Gew. 1,323) gelöst, die Lösung abgekühlt und in 100 Thl. Wasser gegossen. Hierzu bringt man 2 Thl. 15-procentiger Nitrosylsulfatlösung (4), die mit 200 Thl. Wasser verdünnt ist. Nach zwölf bis zwanzig Stunden hat sich aus der Masse das rohe Nitrosonaphtol ausgeschieden, welches am besten mittelst des Baryumsalzes (durch Fällung des Alkalisalzes) und Wiederausfällen durch Salzsäure, Waschen und mehrmaliger Wiederholung der Operation zu reinigen ist. Das reine Nitrosonaphtol krystallisirt mit Wasser in kleinen glänzenden gelben Nadeln; die wasserfreie, aus Alkohol gewonnene Verbindung bildet orangebraune Tafeln oder kurze dicke Prismen, die bei 109,5° schmelzen. Es ist in Wasser wenig, ebenso spärlich in Petroleum, dagegen leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aether, Essigsäure und heifsem Alkohol löslich. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Veränderung; es bildet grüne Verbindungen mit Alkalien oder alkalischen Erden. Das Nitroso-β-Naphtol wird durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure zerstört; verwendet man verdünnte Säure, so wird bei einiger Sorgfalt *Mononitro-β-Naphtol* gebildet, welches ein gelbes Krystallpulver oder orangenbraune wasserfreie Tafeln bildet und bei 96° schmilzt. Behandelt man das Baryumsalz des Nitrosonaphtols in Ammoniak suspendirt mit Schwefelwasserstoff, so wird ein Amidoderivat gebildet, welches mit Schwefelsäure und einer zehnprocentigen Lösung von Kaliumdichromat behandelt

(1) Chem. News **35**, 191; Chem. Soc. J. 1877, **2**, 47; Ann. Chem. **189**, 145. — (2) JB. f. 1875, 445. — (3) JB. f. 1869, 486. — (4) Dieser Bericht: Stenhouse und Groves, S. 572.

β-Naphtochinon ($C_{10}H_6O_2$) vom Schmelzpunkte 96° giebt. Letzteres kann durch Jodwasserstoff zu einem Hydrochinon reducirt und mittelst Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt werden.

Ekstrand (1) erhielt *Trinitronaphtol* $[C_{10}H_4(NO_2)_3 . OH]$ durch Erwärmen von Dinitronaphtol (2) mit gleichen Theilen concentrirter und rother Salpetersäure während mehrerer Stunden auf 30 bis 40°. Der neue Körper schmilzt bei 176° und bildet Salze von grofsem Krystallisationsvermögen sowie schöner gelber Farbe.

E. Erlenmeyer (3) wendet sich in einer Abhandlung über die *Constitution des Eugenols* gegen Ansichten von Tiemann (4) über denselben Gegenstand.

A. Cahours (5) hat von den *Homologen des Eugenols* neben dem bekannten *Aethyleugenol* (6) noch folgende dargestellt und zwar allgemein durch Einwirkung der entsprechenden Alkoholjodüre auf Eugenolkalium bei Gegenwart einer kleinen Menge Alkohol in einem verschlossenen Gefäfse. *Propyleugenol:*

$$\left(C_6H_3\begin{cases}OC_3H_7\\OCH_3\\C_3H_5\end{cases}\right),$$

durch Erhitzen auf dem Wasserbade in der angegebenen Weise aus 100 Thl. Eugenol, 100 Thl. Jodpropyl und 34 bis 35 Thl. in Alkohol gelösten Kaliumhydroxyds bereitet, bildet eine zwischen 263 und 265° siedende bräunliche, ein wenig nach Nelken riechende Flüssigkeit, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist und das spec. Gew. 1,0024 bei 16° besitzt. Durch übermangans. Kali in verdünnter Lösung wird die Verbindung in *Methylpropylprotocatechusäure :*

$$\left(C_6H_3\begin{cases}OC_3H_7\\OCH_3\\COOH\end{cases}\right)$$

übergeführt, welche sich leicht vermöge ihrer Schwerlöslichkeit

(1) Ber. 1877, 1232. — (2) JB. f. 1867, 720. — (3) Ber. 1876, 628. — (4) Dieser JB. : aromatische Säuren. — (5) Compt. rend. 84, 151 u. 1195. — (6) Cahours, JB. f. 1858, 273; Wassermann, JB. f. 1875, 488.

in kaltem und Leichtlöslichkeit in heifsem Wasser reinigen läfst. Erhitzt man diese mit Salpetersäure von 1,36 spec. Gew., so bilden sich zwei Körper, von denen der eine löslich, der andere unlöslich in Alkalien ist. Jener ist wahrscheinlich das *Mononitro*-derivat der Säure, dieser eine neutrale stickstoffhaltige Substanz. Ueber ein Gemisch von Sand und Baryt destillirt, giebt Methylpropylprotocatechusäure ein zwischen 240 und 245⁰ siedendes Oel von aromatischem Geruch (*Methylpropylprotocatechin ?*). — *Isopropyleugenol* besteht aus einer bei 252 bis 254⁰ siedenden Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,199 bei 17⁰ und wird analog dem vorhergehenden Körper dargestellt. — *Butyleugenol* :

$$\left(C_6H_3\left\{\begin{matrix}OC_4H_9\\OCH_3\\C_3H_5\end{matrix}\right.\right)$$

siedet zwischen 272 und 274⁰, hat das spec. Gew. 0,985 bei 15⁰ und ist eine bräunliche Flüssigkeit. Durch übermangans. Kalium geht sie in *Methylbutylprotocatechusäure* über. — *Amyleugenol* :

$$\left(C_6H_3\left\{\begin{matrix}OC_5H_{11}\\OCH_3\\C_3H_5\end{matrix}\right.\right)$$

stellt eine ambrafarbene, zwischen 283 und 285⁰ siedende Flüssigkeit von 0,976 spec. Gew. bei 16⁰ vor, die nelkenartig riecht und durch übermangans. Kalium in *Methylamylprotocatechusäure* übergeführt wird. — *Hexyleugenol* wird aus Hexylchlorid und Eugenolkalium bereitet; es ist eine ambrafarbene, von 296 bis 300⁰ siedende Flüssigkeit. — *Allyleugenol* :

$$\left(C_6H_3\left\{\begin{matrix}OC_3H_5\\OCH_3\\C_3H_5\end{matrix}\right.\right)$$

entsteht mittelst Allylbromid; es gleicht den vorhergehenden Körpern äufserlich, hat eine Dichtigkeit von 1,018 bei 15⁰ und siedet bei 267 bis 270⁰. — *Benzyleugenol* (aus Benzylchlorid und Eugenolkalium) konnte nicht im reinen Zustand erhalten werden. — *Aethyleneugenol* :

$$\left((C_6H_3)_2\left\{\begin{matrix}O_2C_2H_4\\(OCH_3)_2\\(C_3H_5)_2\end{matrix}\right.\right),$$

welches aus Eugenolkalium mittelst Aethylenbromür entsteht,

ist eine feste Masse, welche aus Alkohol in grofsen perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt. In kaltem Alkohol wie in Aether ist es wenig, in warmem Alkohol, Benzol, Toluol, Essigsäure und Essigäther reichlich löslich. Mittelst Kaliumpermanganat bildet sich daraus *Aethylendimethylprotocatechusäure* :

$$\left((C_6H_3)_2\begin{cases}O_2C_2H_4\\(OCH_3)_2\\(COOH)_2\end{cases}\right),$$

ein Körper, der in kaltem Wasser so gut wie nicht, wenig in kochendem Wasser, Alkohol sowie Aether löslich ist und aus diesen Mitteln als amorphes gelbliches Pulver ausfällt, das sich beim starken Erhitzen unter Vanillegeruch zersetzt und vorsichtig erhitzt allmählich halbflüssig wird. Mit starker Salpetersäure giebt die Säure ein krystallinisches, mit Baryt ein öliges Zersetzungsproduct. Durch Phosphorpentachlorid verwandelt sich das *Aethyleneugenol* in einen harzigen Körper. — Durch Einwirkung von *Methylenjodür* auf Eugenolkalium erhält man nur schmierige Producte; Trimethylendibromür (Bromwasserstoffallylbromid $CH_2Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2Br$, Siedepunkt 162°) (1) hingegen giebt damit *Propyleneugenol* :

$$\left((C_6H_3)_2\begin{cases}O_2C_3H_6\\(OCH_3)_2\\(C_3H_5)_2\end{cases}\right),$$

welches aus Aether in farblosen atlasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 82,5°, aus Alkohol in Prismen krystallisirt, die dem rhombischen System angehören. Uebermangansaures Kalium führt es in *Propylendimethylprotocatechusäure* über, welche ihren beschriebenen Homologen sehr ähnlich ist. — Das isomere Propylenbromür (Siedepunkt 141°) (2) bildet mit Eugenolkalium ein *isomeres* Propyleneugenol, welches neben einem Oel aus dem Rohproduct durch Alkohol nach der üblichen Reinigung ausgezogen werden kann und in bei 56 bis 58° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

(1) Reboul, JB. f. 1872, 319. — (2) Daselbst.

O. Doebner und W. Stackmann (1) theilen Weiteres (2) über *Benzoylphenol* mit. Zur vortheilhaften Darstellung desselben behandelt man Phenylbenzoat (aus Phenol und Benzoylchlorid zu gleichen Molekülen bereitet) mit Benzotrichlorid und Chlorzink und erhält dadurch zunächst *Benzoylphenolbenzoat* [$C_6H_5 . CO . C_6H_4O(C_6H_5CO)$] (2), welches in Eisessig und Benzol reichlich löslich ist und mit alkoholischem Kali beim Erhitzen in Benzoylphenol und Benzoësäure zerfällt. *Benzoylphenolacetat* [$C_6H_5 . CO . C_6H_4O(CH_3CO)$] bildet sich durch mehrstündiges Erhitzen von Benzoylphenol mit einem geringen Ueberschufs von Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler. Durch Eintragen der Rohmasse in heifses Wasser und Umkrystallisiren des ausfallenden Aethers aus Alkohol gereinigt, bildet das Acetat lange büschelförmig gruppirte farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 81°; in Wasser ist es wenig, leicht indefs in Aether, Benzol und Eisessig löslich und wird durch Kali in seine Componenten zerlegt. Wird Benzoylphenol (3 g) mit Wasser (200 ccm) übergossen der Einwirkung von dreiprocentigem Natriumamalgam überlassen, so entsteht nach vier Stunden circa eine Lösung, aus der durch Ansäuren und Umkrystallisiren des Präcipitats nadelförmige, nach der Formel :

$$C_6H_5C\begin{cases} H \\ OH \\ C_6H_4OH \end{cases}$$

zusammengesetzte Krystalle *(Benzhydrylphenol)* sich abscheiden. Dieselben schmelzen bei 161°, sind in Alkohol, heifsem Wasser und Aether leicht, weniger in Benzol und schwierig in kaltem Wasser löslich. Aus heifsem Wasser krystallisiren sie in seideglänzenden Nadeln. Schmelzendes Kali führt das Benzoylphenol in *Paraoxybenzoësäure* über.

C. Beck (3) hat das nach Städel (4) aus Diphenylmethan entstehende *Dioxydiphenylmethan* [$C_{13}H_{10}(OH)_2$] näher untersucht. Dasselbe stellt eine bei 158° schmelzende, aus Wasser in

(1) Ber. 1877, 1969. — (2) JB. f. 1873, 488. — (3) Ber. 1877, 1837. — (4) JB. f. 1874, 535.

voluminösen krystallinischen Massen, aus Alkohol in compacten Krystallen anschiefsende Substanz dar, welche in letzterem Medium leicht, in Chloroform ziemlich, in Aether sehr leicht und in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Es ist sublimationsfähig und mit Wasserdämpfen flüchtig. Die kalische Lösung scheidet das Phenol mittelst Kohlensäure aus. Mit Eisenchlorid giebt die wässerige Lösung desselben eine anfangs trüb braungelbe, später purpurroth werdende Färbung. Die *Natriumsalze* $C_{13}H_{10}<^{OH}_{ONa}$ und $C_{13}H_{10}(ONa)_2$ entstehen als Niederschläge, wenn man eine mit Aether versetzte alkoholische Natronlauge in berechneter Menge zu einer ätherischen Lösung des Phenols giebt. Der mittelst Jodäthyl bereitete *Aethyläther* [$C_{13}H_{10}(OC_2H_5)_2$] stellt weifse, bei 48 bis 49° schmelzende und bei 330 bis 340° siedende Krystallblätter dar, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Der *Methyläther* krystallisirt in weifsen, bei 38 bis 39° schmelzenden, in den angegebenen Mitteln leicht löslichen Schüppchen. Der *Essigäther* [$C_{13}H_{10}(OC_2H_3O)_2$] wird durch gelindes Erwärmen von Chloracetyl mit Dioxydiphenylmethan im offenen Gefäfs bereitet und krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 61 bis 62° schmelzenden Prismen, die durch wässeriges Kali kaum, durch alkoholisches rasch zerlegt werden. In analoger Weise entsteht der *Benzoëäther*, welcher seideglänzende, bei 156° schmelzende, in Wasser nicht, in Alkohol schwierig sowie in Aether leicht lösliche Nadeln zeigt. Versetzt man eine heifse wässerige Lösung des Dioxydiphenylmethans mit Bromwasser, so fällt *Tetrabromdioxydiphenylmethan* ($C_{13}H_8Br_4O_2$) in Form eines weifsen Niederschlages aus. Gereinigt erscheint dasselbe in röthlich schimmernden, bei 225° schmelzenden, in Alkohol und Aether löslichen, in Wasser unlöslichen Blättchen, welche über ihren Schmelzpunkt erhitzt zersetzt werden. Ein Derivat desselben, das *Tetrabromdioxydiphenylmethanhydrobromid* ($C_{13}H_9Br_5O_2$) läfst sich derart bereiten, dafs man in eine ätherische Dioxydiphenylmethanlösung langsam Brom tropft und die ohne Bromwasserstoffentbindung erfolgte Lösung unterhalb 0° verdampft. Die entstehenden gelben Krystallmassen zerfallen

schon an der Luft unter Abscheidung von Bromwasserstoff und lösen sich in Alkohol unter Bildung von Bromäthyl. — Trägt man in die essigsaure Lösung des oben beschriebenen Dioxydiphenylmethanäthyläthers Chromsäure in Eisessig ein, so resultirt ein Oxydationsproduct, das *Diäthoxybenzophenon* [$CO=C_{12}H_8(OC_2H_5)_2$]. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol, worin es schwer löslich ist, in bei 131° schmelzenden Nadeln, die bei höherer Temperatur sublimiren. Dieser Körper wird durch schmelzendes Kali neben Phenol in *Paraoxybenzoësäure* verwandelt, wonach Beck das Dioxydiphenylmethan als nach folgender Formel constituirt betrachtet : $C_6H_4(OH)-CH_2-C_6H_4(OH)$.

G. Rehs (1) berichtet über *Phenanthrol* (2). Dasselbe wurde durch Schmelzen von Phenanthrensulfosäure (2) mit Kali gewonnen und zu dem Ende diese aus Phenanthren mittelst der berechneten Menge Pyroschwefelsäure, die vorher mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure stark verdünnt war, dargestellt. Die Reaction geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und wird zunächst das Calciumsalz, das man mittelst Thierkohle umkrystallisirt, bereitet. Dieses [$(C_{14}H_9SO_3)_2Ca$] zersetzt man durch kohlens. Ammon und verschmilzt das Ammonsalz mit Kali im Ueberschufs. Aus dem Rohproduct wird sodann das Phenanthrol derart gereinigt, dafs man jenes zunächst mit kohlens. Ammon auskocht, den Rückstand mit siedendem Petroleumäther behandelt und die ausfallenden Krystalle aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther umkrystallisirt. Der neue Körper bildet schöne, blau fluorescirende, bei 112° schmelzende Blättchen von der Formel $C_{14}H_{10}O$; er ist sehr leicht in Alkohol und Aether, weniger in Benzol, schwer in Petroleumäther und etwas in Wasser löslich. In Alkalien löst er sich zu krystallisirenden Verbindungen, der Luft ausgesetzt färbt er sich röthlich bis braun. Das *Acetylderivat* [$C_{14}H_9O(C_2H_3O)$], mittelst Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei 140 bis 150° dargestellt, krystallisirt in glänzenden, bei 117 bis 118°

(1) Ber. 1877, 1252. — (2) Gräbe, JB. f. 1873, 686.

schmelzenden Blättchen. Jodmethyl resp. Jodäthyl und Kali greifen das Phenanthrol an. — Als Nebenproduct bei der Bereitung des Phenanthrols konnte aus den Mutterlaugen ein zwischen 123 und 124° schmelzender, in Nadeln krystallisirender Körper gewonnen werden.

W. H. Perkin (1) hat einige Bemerkungen über *Alizarin* und *Anthrapurpurin* (2) veröffentlicht.

Einer vorläufigen Mittheilung zufolge erhielt H. R. v. Perger (3) bei der Einwirkung von Ammoniak auf *Alizarin* (4) als Nebenproduct einen Körper, der bei der Einwirkung von salpetriger Säure in alkoholischer Lösung eine sehr wahrscheinlich mit *Erythroxyanthrachinon* (5) identische Substanz lieferte. Dieses Nebenproduct besteht aus dem unlöslichen Rückstand, welcher nach dem Behandeln des durch Erhitzen von Alizarin mit Ammoniak gewonnenen Röhreninhalts mit Wasser hinterbleibt.

Das bereits im vorigen Jahresbericht (6) erwähnte *Nitroalizarin* $C_{14}H_7(NO_2)O_4$ hat W. H. Perkin (7) durch Eintragen von Diacetylalizarin (8) in mit Eis gekühlte Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. erhalten. Das Rohproduct wird durch Ausfällen mittelst Wasser, Auskochen des Präcipitats mit letzterem, Aufnehmen des darin unlöslichen Rückstandes mit heifser verdünnter Kalilauge und Wiederausfällen der erhaltenen Lösung durch Salzsäure gereinigt. Aus Alkohol und Eisessig krystallisirt es in schönen goldgelben Nadeln, die Lösung in Alkalien ist blauviolett. Aus diesem Nitroderivat entsteht das *Amidoalizarin* $C_{14}H_7(NH_2)O_4$ am leichtesten durch Schütteln mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung bis zur Entstehung einer hellrothen Flüssigkeit. Diese wird rasch mit Säure versetzt und das ausgefallene Amin aus Alkohol umkrystallisirt. Der neue Körper bildet schwarze Nadeln mit grünem Metallreflex, welche durch

(1) Dingl. pol. J. 228, 321. — (2) JB. f. 1876, 463. — (3) J. pr. Chem. [2] 15, 224. — (4) Liebermann und Troschke, JB. f. 1875, 450. — (5) Baeyer und Caro, JB. f. 1874, 542. — (6) JB. f. 1876, 459. — (7) Chem. Soc. J. 1876, 2, 578. — (8) JB. f. 1873, 447.

Alkohol wie Alkalien zu carmoisinrothen Flüssigkeiten gelöst werden. Die alkoholische Lösung zeigt unter dem Spectroskop ein in der Nähe der D-Linie und ein anderes bei E liegendes Band. — Nach Perkin soll Amidoalizarin aus dem Nitroderivat auch durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entstehen (?*F.*). — Amidoalizarin giebt mit Thonerdebeizen purpurne, mit Eisenbeizen stahlblaue Farben und färbt ohne Beize Seide carmoisinroth, Nitroalizarin letztere goldgelb.

E. Schunck und H. Römer (1) haben in einer das natürliche Purpurin begleitenden Substanz eine neue Säure, die *Purpuroxanthincarbonsäure* ($C_{14}O_4H_7COOH$), erkannt. Dieselbe läſst sich aus der Mutterlauge gewinnen, welche nach dem Umkrystallisiren des rohen Purpurins aus Alkohol hinterbleibt. Letztere wird zu dem Ende zur Trockne verdampft, der Rückstand mit siedendem Wasser behandelt, der Lösung einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt und der entstandene Niederschlag mit Barythydrat gekocht, so lange noch davon verbraucht wird. Das gebildete unlösliche Baryumsalz der Purpuroxanthincarbonsäure läſst sich durch Salzsäure zersetzen und die freie Säure aus Alkohol umkrystallisiren. — Auch aus der Thonerdeverbindung des Handelspurpurins kann man den neuen Körper gewinnen und zwar dadurch, daſs man diese zunächst mit verdünnter Salzsäure auskocht, wodurch ein Theil unzersetzt bleibt, welcher nachher mit starker Säure gekocht die Purpuroxanthincarbonsäure abscheidet. Dieselbe ist nach Ihnen der Hauptbestandtheil des ε-Purpurins (2), sowie identisch mit dem *Munjestin* von Stenhouse (3). Sie schmilzt bei 231° und zerfällt bei 232 bis 233° gradeauf in Kohlensäure und *Purpuroxanthin* (4); sie zeigt gelbe goldglänzende wasserhaltige, schon an der Luft, leichter bei 50° verwitternde Nadeln, die in kochendem wasserhaltigem Alkohol leicht löslich sind. Aus concentrirter alkoholischer Lösung schieſst die Substanz manchmal in

(1) Ber. 1877, 172. — (2) JB. f. 1876, 463; sowie Rosenstiehl, S. 588. — (3) Ber. 1877, 790; Chem. News 35, 176 und JB. f. 1864, 538. — (4) JB. f. 1876, 460.

wasserfreien goldglänzenden Blättchen an; bei sehr langsamem Krystallisiren aus heifsem Eisessig, in welchem sie leicht löslich ist, erhält man Tetraëder; in kochendem Wasser ist sie löslicher als das Purpurin, sie löst sich aufserdem in Benzol, Chloroform, Aether, concentrirter Schwefelsäure, Kalilauge, Ammoniak, kochender Alaunlösung, sowie kohlens. Natron. Das Baryumsalz erscheint carmoisinroth und ist unlöslich in Wasser; das Kalksalz hat dieselben Eigenschaften. — Nach A. Rosenstiehl (1) ist die von Schunck und Römer dargestellte Säure mit Seinem ε-Purpurin (2) identisch und glaubt Er, dafs sie durch Reduction aus Pseudopurpurin ($C_{15}H_8O_7$) entstanden sein könne und in demselben Verhältnifs zum letzteren stehe, wie das Purpuroxanthin zum Purpurin. Es ist ihm geglückt, durch Erhitzen des Pseudopurpurins auf 180° unter Abspaltung von Kohlensäure *Purpurin* zu gewinnen und da das ε-Purpurin (Purpuroxanthincarbonsäure) sich durch einen Mindergehalt von 1 Atom Sauerstoff von dem Pseudopurpurin unterscheidet, welches gleiche Verhältnifs zwischen Purpuroxanthin und Purpurin statthat, so würde sich eine einfache Beziehung zwischen Pseudopurpurin, Purpuroxanthincarbonsäure, Purpurin und Purpuroxanthin ergeben:

$C_{15}H_8O_7 - O$	=	$C_{15}H_8O_6$
Pseudopurpurin (Purpurincarbonsäure)		ε-Purpurin (Purpuroxanthincarbonsäure);
$C_{14}H_8O_5 - O$	=	$C_{14}H_8O_4$
Purpurin		Purpuroxanthin (Xanthopurpurin).

Hiernach wäre das Pseudopurpurin die Muttersubstanz sämmtlicher Krappfarbstoffe, mit Ausnahme des Alizarins.

H. Plath (3) hat die oben behandelte *Purpuroxanthincarbonsäure*, welche Er *Xanthopurpurincarbonsäure* nennt, auf folgende Weise aus dem Rohpurpurin erhalten. Man suspendirt

(1) Compt. rend. **84**, 559, 1092; Chem. News **36**, 15; Ber. 1877, 734 (Corresp.) und 1178 (Corresp.) und 2166; Dingl. pol. J. **223**, 589. — (2) JB. f. 1876, 463. — (3) Ber. 1877, 616.

dasselbe in Eisessig, setzt einige Tropfen rauchender Salpetersäure hinzu und erhitzt zum Kochen, wobei unter Gasentwicklung Alles sich zu einer dunkelrothen Flüssigkeit löst. Diese scheidet mittelst Wasser die neue Säure ab, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt werden kann.

Die von Rosenstiehl (nach der S. 588 erwähnten Abhandlung) erwiesene Beziehung des *Pseudopurpurins* zum *Purpurin* ist fast zu gleicher Zeit von H. Plath (1) und später von C. Liebermann und H. Plath (2) dargethan. Durch Essigsäureanhydrid bei 180° zerfällt das Pseudopurpurin unter Bildung von Triacetylpurpurin (3) (Schmelzpunkt 190 bis 192°) und auf 200° im Rohr erhitzt wird daraus unter Kohlensäureentwickelung Purpurin erhalten. Am leichtesten geht diese Umwandlung durch Kochen des Pseudopurpurins mit Kali vor sich; man erhält dadurch ein *Hydrat* von der Zusammensetzung $C_{14}H_8O_5 + H_2O$ (4), welches letztere übrigens auch durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol gewonnen wird. — Versetzt man in kochendem Wasser suspendirtes Pseudopurpurin mit Brom, so bildet sich unter starker Kohlensäureentwickelung *Monobrompurpurin* ($C_{14}H_7BrO_5$), welches aus Eisessig in rothen, bei 275° schmelzenden Nadeln krystallisirt und auch aus *Dibromxanthopurpurin* (5) mittelst Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 200° entsteht. Dasselbe liefert ein unlösliches Baryumsalz und färbt gebeiztes Zeug wie Purpurin; man kann es auch direct aus diesem in Eisessig durch Brom darstellen.

A. Rosenstiehl (6) macht einige genauere Mittheilungen über das *Pseudopurpurin*. Nach der von Schützenberger und Schiffert (7) gegebenen Bereitungsmethode enthält dasselbe etwas Purpurin beigemengt. Um es davon zu befreien verwandelt man es zunächst durch kohlensaures Natrium in das Natriumsalz, zersetzt die wässerige Lösung desselben durch eine

(1) Ber. 1877, 614. — (2) Daselbst, 1618. — (3) JB. f. 1876, 468. — (4) Wolff und Strecker, JB. f. 1850, 527. — (5) JB. f. 1876, 560. — (6) Compt. rend. 84, 1092; Chem. News 36, 15. — (7) JB. f. 1864, 542.

Säure und rührt das Präcipitat mit kaltem Alkohol an (auf 100 g Substanz 20 l Alkohol). Die erste braune Lösung wird entfernt; sie enthält das Purpurin. Das gewonnene reine Pseudopurpurin verlor durch Erhitzen auf 180° in einem langsam überziehenden Luftstrom fast genau die theoretisch geforderte Menge Kohlensäure, indem es sich in reines Purpurin verwandelte. Pseudopurpurin krystallisirt in grofsen glänzenden Blättern aus der mit wässerigem Alkohol versetzten Lösung seines Natriumsalzes. Mittelst reducirender Mittel geht es in ein unbeständiges Reductionsproduct über, das Thonerdebeize orangegelb färbt und an der Luft für sich, schneller in alkalischer Lösung, in Pseudopurpurin zurückverwandelt wird.

E. Schunck und H. Römer (1) geben die sorgfältig beobachteten Eigenschaften des reinen *Purpurins* (2) an. Dieses erhält man aus dem reinen Handelsproduct durch Umkrystallisiren, anfangs einmal aus Alaunwasser unter Zurücklassen des darin schwerlöslichen Antheils und später mehrmals aus wässerigem Alkohol. Es ist in kochendem Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit rosenrother, Kali- und Natronlauge sowie kohlensaurem Natron und Ammoniak mit hochrother Farbe löslich, leicht löslich in Alkohol, kochendem Eisessig wie Benzol mit gelber Farbe und krystallisirt aus starkem Alkohol in dunkelrothen wasserfreien, aus wasserhaltigem in orangefarbenen Nadeln, welche 1 Mol. Wasser einschliefsen. Es sublimirt bei 250° und schmilzt bei 253° Die Lösungen in Aether, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol zeigen zwei Absorptionsbänder, von denen das eine Band mit der F-Linie zusammenfällt, das andere nach dem rothen Theil des Spectrums hin neben der E-Linie sich befindet. Aufser diesen zeigt die schwefels. Lösung noch ein im Gelb liegendes Band. Die kalische Lösung hat zwei Bänder im Grün. Eine Auflösung von Purpurin in Alkohol giebt mit alkoholischem

(1) Ber. 1877, 550. — (2) Strecker und Wolff, JB. f. 1850, 522; Strecker, JB. f. 1868, 479; Gräbe und Liebermann, JB. f. 1868, 480.

Kupfer- einen gelben, sowie Bleiacetat einen rothvioletten Niederschlag, welcher letztere löslich ist im grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels. Kochendes Baryt- und Kalkwasser liefern mit Purpurin einen unlöslichen purpurrothen Lack, kochendes Alaunwasser eine gelbrothe, stark fluorescirende Lösung, aus der sich beim Erkalten zum Theil freies Purpurin, zum Theil Purpurinthonerde abscheidet. Alaun mit Soda im Ueberschufs bildet hingegen einen rosenrothen, in Wasser und Soda nicht, indefs in Alaun löslichen Lack. Das von Liebermann und Giesel (1) zuerst dargestellte *Triacetylpurpurin* hat nach Schunck und Römer den Schmelzpunkt 198 bis 200°, das auch von H. Plath (2) erhaltene *Monobrompurpurin* wurde von Ihnen mittelst schwefelkohlenstoffhaltigen Broms gewonnen. — Durch Erhitzen von Purpurin während 6 bis 7 Stunden auf 300° verwandelt sich dieses in *Chinizarin* (3), welches letztere auf folgende Weise aus dem Rohproduct rein erhalten werden kann. Man kocht zunächst mit verdünnter Sodalösung aus, welche das unveränderte Purpurin sowie Nebenproducte gröfstentheils aufnimmt und sodann mit Kalilauge. Durch Einleiten von Kohlensäure in die entstandene Lösung wird das Chinizarin fast völlig ausgefällt, während das restirende Purpurin gelöst bleibt. Der Niederschlag läfst sich durch Zersetzen in Salzsäure, Wiederauflösen in Alkali, Einleiten von Kohlensäure in die Lösung unter so häufiger Wiederholung des Verfahrens reinigen, bis im letzten Filtrat kein Purpurin mehr nachzuweisen ist (4).

Die von H. W. Vogel (5) beobachtete Entfärbung einer alkalischen Purpurinlösung am Lichte, welche nach Diesem die aufserordentliche Lichtempfindlichkeit derselben anzeigt, wobei das Absorptionsvermögen für die gelben Strahlen eine Rolle spiele, beruht nach E. Schunck und H. Römer (6) auf der oxydirenden Wirkung des Sauerstoffs der Luft. Indessen zeigt

(1) JB. f. 1876, 463 und dieser JB. S. 589. — (2) Dieser JB. S. 589. — (3) JB. f. 1875, 500. — (4) Vgl. Auerbach, Reinigung des Alizarins, JB. f. 1871, 1114. — (5) Ber. 1877, 159. — (6) Ber. 1877, 553.

Vogel (1), daſs nicht allein der Sauerstoff, welcher allerdings zugegen sein muſs, sondern auch das Licht die entfärbende Wirkung ausübt, da von zwei Gläsern mit alkalischer Purpurinlösung (10 ccm Wasser, 10 Tropfen gesättigter Purpurintinctur und 1 Tropfen Ammoniak), von welchen das eine Glas mit schwarzem Papier umwickelt war und die ans Fenster gestellt wurden, dasjenige viel rascher eine gebleichte Lösung enthielt, welches unbedeckt war. — Dieses Experiment eignet sich übrigens zu einem Vorlesungsversuch.

H. Plath (2) hat eine *Essigsäureverbindung des Xanthopurpurins* (3) dargestellt, welche nach Hirschwald rechtwinkelige Prismen mit gerader Endfläche mit ausgezeichnetem Blätterbruch bildet und die Zusammensetzung $3(C_{14}H_8O_4) + 2(C_2H_4O_2)$ besitzt. Beim Trocknen dissociirt die Verbindung unter Abspaltung von Essigsäure.

E. Schunck und H. Römer (4) haben eine neue Untersuchung über *Anthraflavon* (5) veröffentlicht, in welcher sie, entgegengesetzt den Angaben Rosenstiehl's (5) darthun, daſs zwar dasselbe ein Gemenge von zwei Körpern sei, von denen der eine *Anthraflavinsäure* (Anthraxanthinsäure, β-Anthraflavon), der andere indeſs ein neues *Dioxyanthrachinon (Metabenzdioxyanthrachinon)* und nicht nach Rosenstiehl Isoanthraflavinsäure (α-Anthraflavon) vorstelle. Von dieser wird der neue Körper mittelst Benzol getrennt, in welchem die Isoanthraflavinsäure unlöslich ist. Letzterer ($C_{14}H_8O_4$) krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 291 bis 293°, welche sich in Kalilauge mit gelber Farbe lösen, auch in Eisessig löslich sind und ein fast unlösliches Kalksalz bilden. — Rosenstiehl (6) hat neuerdings gefunden, daſs Seine *Anthraxanthinsäure* durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd *Flavopurpurin* (7) liefert, demzufolge die Identität derselben mit Anthraflavinsäure dargethan ist.

(1) Ber. 1877, 692. — (2) Ber. 1877, 615 Anm. — (3) JB. f. 1876, 460. — (4) Ber. 1877, 1225. — (5) JB. f. 1876, 461. — (6) Ber. 1877, 2171. — (7) JB. f. 1876, 461 u. 463.

Das oben erwähnte *Flavopurpurin* (1) ist nach E. Schunck und H. Römer (2) mit dem Purpurin, wie mit dem Anthrapurpurin (3) isomer und bildet folgende Derivate. *Diacetylflavopurpurin* [$C_{14}H_6O_5(C_2H_3O)_2$], als Hauptproduct beim Kochen von Flavopurpurin mit Essigsäureanhydrid erhalten, bildet aus Eisessig umkrystallisirt goldgelbe, in diesem schwer, noch schwieriger in Alkohol lösliche Blättchen, vom Schmelzpunkt 238°. Dieselben zersetzen sich leicht mittelst Kali, kohlensauren Natrons und Ammoniak und sublimiren bei 125°. *Triacetylflavopurpurin* [$C_{14}H_5O_5(C_2H_3O)_3$] findet sich in den Mutterlaugen von der Bereitung des Diacetylderivats. Aus diesem wie aus Flavopurpurin läfst es sich auch durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180 bis 200° erhalten. Aus Eisessig, in welchem es viel leichter als das besprochene Derivat löslich ist, krystallisirt es in schwefelgelben, bei 195 bis 196° schmelzenden Nadeln, welche erst beim Kochen mit Kali oder kohlensaurem Natron zerlegt werden. *Dibenzoylflavopurpurin* [$C_{14}H_6O_5(C_7H_5O)_2$] wird analog dem Diacetylflavopurpurin dargestellt, mit der Vorsicht, dafs man mit dem Kochen aufhört, wenn das Gemisch undurchsichtig braun geworden ist. Man krystallisirt das Rohproduct aus Eisessig mehrfach um, wodurch man den neuen Körper in kleinen sternförmig gruppirten blafsgelben Nadeln von 208 bis 210° Schmelzpunkt erhält. Dieselben sind in Alkohol sehr schwer löslich. *Tribromflavopurpurin* läfst sich durch Hinzufügen von Brom zu einer Lösung von Flavopurpurin in kochendem Eisessig gewinnen. Es scheidet sich dadurch in orangegelben, bei 284° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln ab, die in Eisessig schwer löslich sind und durch Natronlauge mit gelbrother Farbe gelöst werden. — Im Anschlufs hieran erwähnen Schunck und Römer berichtigend (4), dafs Flavopurpurin sich in concentrirter Schwefelsäure mit

(1) Siehe auch JB. f. 1876, 463. — (2) Ber. 1877, 1821. — (3) JB. f. 1876, 462. — (4) Ber. 1876, 680.

rothvioletter, *Isopurpurin* (Anthrapurpurin) mit rothbrauner Farbe löse.

C. Liebermann und F. Giesel (1) berichten über Reductionsproducte des *Chinizarins*. Dieses stellten Sie nach der von Baeyer und Caro (2) angegebenen Methode derart dar, dafs Sie Chlorphenol und Phtalsäureanhydrid mit dem Zehnfachen des Gewichts an Chlorphenol Schwefelsäure zusammenbrachten und das Ganze im Oelbade am Rückflufskühler mehrere Stunden lang bei 210° erhitzten. Es ist hierbei eben so wichtig, die Temperatur richtig einzuhalten, als den Procefs nicht unnöthig lang dauern zu lassen, um die gleichzeitige Bildung von *Purpurin* möglichst auszuschliefsen. Von diesem wird das Rohproduct mittelst einer *kalten* Lösung von kohlens. Natron befreit, in welcher das Chinizarin nur spurenweise, das Purpurin leicht löslich ist. Die Ausbeute ist sehr gering. Die *Reduction* geschah mittelst Jodwasserstoff und Phosphor am aufsteigenden Kühler und wurden dadurch folgende Resultate erhalten. Bei Anwendung schwacher Jodwasserstoffsäure entsteht *Chinizarinhydrür* [$C_6H_4{=}C_2(OH)_2{=}C_6H_2(OH)_2$], welches Product übrigens auch mittelst Zinn und Salzsäure aus dem Chinizarin sich bildet; es giebt mit Alkali eine fluorescirende Lösung und ein unlösliches gelbes Baryumsalz. Bei etwas längerer Dauer der ersteren Reaction tritt das Reductionsproduct :

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(OH)_2$$

Chinizarol auf. Kocht man Chinizarin mit Jodwasserstoff von 1,8 spec. Gew. und überschüssigem Phosphor, so bildet sich *Anthracenhydrürhydrochinon* [$C_6H_4{=}(CH_2)_2{=}C_6H_2(OH)_2$], welches folgendermafsen rein zu gewinnen ist. Man zieht nach Entfernung des Jodwasserstoffs die Rohmasse mit Alkohol aus, bringt den Auszug zur Trockne, versetzt mit starkem wässerigem Kali, läfst den entstandenen Krystallbrei auf Thonplatten sich absaugen, löst die zurückbleibende grünlichgelbe Masse von

(1) Ber. 1877, 606. — (2) JB. f. 1875, 452.

neuem in verdünnterem Kali, filtrirt und fällt durch Salzsäure. Durch nochmaliges Lösen in Kali und Ausfällen, sowie Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Substanz rein in gelblichweifsen rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 99°. Dieselbe ist in Alkohol, Aether und Eisessig ziemlich leicht löslich; die Lösungen besitzen grüngelbe Fluorescenz, die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Das *Kaliumsalz* $\left(C_{14}H_{10}\left\langle{OK \atop OH}\right.\right)$ krystallisirt nur bei einem Ueberschufs an Alkali und kann am besten durch Absaugenlassen auf Thonplatten und Trocknen unter der Luftpumpe gereinigt werden. Es wird durch Alkohol, Wasser oder Kohlensäure in seine Componenten zerlegt. Das *Bleisalz* ($C_{14}H_{10}O_2Pb$) erhält man am Besten durch Versetzen einer mit etwas Ammoniak vermischten alkoholischen Lösung von Anthracenhydrürhydrochinon mit essigs. Blei und zwar in citronengelben mikroskopischen Nadeln. Analog entsteht das gleichgefärbte *Kupfersalz*. Das *Monoacetylanthracenhydrürhydrochinon* :

$$\left(C_{14}H_{10}\left\langle{OH \atop OC_2H_3O}\right.\right),$$

bildet sich durch Erhitzen des Chinons mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Chloracetyl auf 150° und wird durch Lösen der rohen Krystallmasse in Benzol, partielle Fällung durch Ligroïn und Verdunsten des Filtrats gereinigt. Es zeigt hellgelbe mikroskopische, bei 136 bis 138° schmelzende Krystallwärzchen. Mit *Aethylamin* tritt das Anthracenhydrürhydrochinon leicht in Wechselwirkung unter Bildung eines beständigen Körpers der Formel $C_{14}H_{10}\left\langle{OH \atop NHC_2H_5}\right.$. Dieser erscheint in seideglänzenden citronengelben Nadeln, schmilzt bei 162° und läfst sich aus Alkohol umkrystallisiren. Alkalien zersetzen ihn erst beim Kochen, concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe, welche Lösung durch Wasser gefällt wird; auch in verdünnter Salzsäure ist er löslich. Behandelt man das Anthracenhydrochinonhydrür in essigsaurer Lösung mit Braunstein und Schwefelsäure und versetzt das gewonnene Filtrat mit Wasser, so scheidet

sich ein *Oxydationsproduct* von der Zusammensetzung $C_{14}H_8O_3$ in orangegelben kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 191° ab.

J. Piccard (1) berichtet Weiteres über *Chrysin* (2). Er hat zunächst das Tectochrysin (2) synthetisch aus dem Chrysin mittelst Jodmethyl (3) bereitet und zu dem Ende dieses mit Chrysin in methylalkoholischer Kalilauge am Rückflufskühler zusammengebracht mit der Vorsicht, dafs vom Kali etwas weniger als die theoretisch erforderliche Menge angewendet wurde. Von dem unveränderten Chrysin wird dann das Rohproduct mittelst Chloroform getrennt, in welchem jenes unlöslich ist. Zur Reinigung wird sodann das *Methylchrysin* [*Tectochrysin* $C_{15}H_9(CH_3)O_4$] aus Alkohol umkrystallisirt. Dieses erwies sich in seinen Eigenschaften und seiner Krystallform mit dem natürlichen Tectochrysin identisch; es bildet durchsichtige schwefelgelbe dicke Krystalle (Schmelzpunkt 164°) des klinorhombischen Systems. — *Aethylchrysin* [$C_{15}H_9(C_2H_5)O_4$] bildet lange seideglänzende dünne Nadeln, seltener dicke Krystalle vom Schmelzpunkt 146°. — *Amylchrysin* [$C_{15}H_9(C_5H_{11})O_4$] aus Gährungsamylalkohol krystallisirt in dünnen, bei 125° schmelzenden Nadeln, aus welchen ein *Dibromsubstitutionsproduct* [$C_{15}H_7Br_2(C_5H_{11})O_4$] durch dreimaliges Eindampfen mit Brom in Chloroformlösung und Umkrystallisiren des Rohproductes aus Alkohol gewonnen werden konnte. Die drei Derivate (Methyl-, Aethyl- und Amylchrysin) sind in Alkohol wenig, in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Chloroform sehr leicht löslich; von Kali werden sie nicht aufgenommen. — Piccard ergeht sich endlich über die Molekulargröfse des *Chrysins*, welche Er nach Seinen früheren Angaben der Formel $C_{15}H_{10}O_4$ gemäfs fand, sowohl durch die sorgfältige Analyse des Amylchrysins als Titrirung einer bestimmten Menge reinen Chrysins mit Normalnatron. Was die *Constitution* des Körpers betrifft, so steht soviel fest, dafs der-

(1) Ber. 1877, 176. — (2) JB. f. 1873, 861; f. 1874, 475. — (3) Im Original steht Jodäthyl, offenbar ein Druckfehler. *F.*

selbe nur *ein* durch Alkoholradicale ersetzbares Hydroxyl besitzt.

C. Gräbe und H. Caro (1) haben im Jahre 1875 eine Abhandlung über *Rosolsäure* (2) veröffentlicht, welche in den JB. f. 1875 nicht übergegangen ist und daher nachträglich hier behandelt werden soll. Die Säure läfst sich aus Rosanilin mittelst Ueberführung in die Diazoverbindung (3) darstellen und wird zu dem Ende folgendermafsen verfahren. 500 g Rosanilin (oder die entsprechende Menge eines Rosanilinsalzes) werden in einem Gemisch von 1500 ccm concentrirter Salzsäure und 1500 ccm Wasser gelöst und wird das Ganze nach dem Filtriren mit 150 l kalten Wassers verdünnt. Man setzt sodann unter stetem Rühren eine verdünnte Lösung von salpetrigs. Alkali hinzu, bis das Rosanilin nahezu verschwunden ist, welches man daran erkennt, dafs eine herausgenommene Probe auf Filtrirpapier nur noch einen schwach roth gefärbten Rand giebt. Darauf wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und nach beendigter Zersetzung rasch filtrirt. Für die völlige Reinigung der nunmehr in glänzenden braungrünen Krystallen sich abscheidenden Rosolsäure wird diese in Natriumhydroxyd gelöst und die Lösung mit schwefliger Säure übersättigt. Nachdem darauf die ausfallenden Flocken aus der sonst farblosen Masse abfiltrirt sind und man nöthigenfalls die Operation wiederholt hat, läfst sich durch Zusatz einer Mineralsäure zum Filtrat und gelindes Erwärmen die Rosolsäure fast rein gewinnen. Zur völligen Reinigung löst man sie endlich in Alkohol und fällt sie mit heifsem Wasser aus. Sie bildet sodann metallisch glänzende grüne Blättchen, welche aus verdünntem Alkohol in rubinrothen Krystallen anschiefsen. In heifsem Alkohol ist sie leicht, etwas weniger in kaltem, ziemlich gut in Eisessig und Aether, ziemlich in Säuren, kaum in Wasser, sowie nicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Diese Lösungen besitzen eine gelblichrothe

(1) Ann. Chem. **179**, 184. — (2) Siehe die Anmerkung (5) im JB. f. 1872, 402. — (3) Caro und Wanklyn, JB. f. 1866, 584.

Farbe. Die Lösungen in Alkalien erscheinen roth. Die Rosolsäure ($C_{20}H_{15}O_2 . OH$) schmilzt noch nicht bei 270° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen; ein Acetylderivat konnte aus ihr nicht erhalten werden. Die Salze derselben sind sehr unbeständig und zerfallen schon an der Luft in ihre Componenten. Reducirende Substanzen (Zinkstaub in alkalischer Lösung beim Erwärmen sowie Natriumamalgam) verwandeln die Säure leicht in *Hydrorosolsäure* [$C_{20}H_{15}(OH)_3$], saure schwefligs. Alkalien lösen sie zu einer farblosen Verbindung, Oxydationsmittel (Eisenchlorid, übermangans. Kalium, Chromsäure) führen sie in Substanzen über, die einen Körper $C_{20}H_{14}O_5$ bergen. Erhitzt man Rosolsäure mit Wasser auf 220 bis 250°, so bildet sich neben bräunlich gefärbten Verbindungen eine farblose, in Wasser leicht lösliche *Substanz* von der mittleren Zusammensetzung zwischen $C_{20}H_{16}O_4$ und $C_{20}H_{16}O_4, H_2O$. Die *Acetylverbindung* derselben [$C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_4$], mittelst Essigsäureanhydrid bereitet, hat den Schmelzpunkt zwischen 148 und 150°, ist in Alkohol und Essigsäure leicht, nicht in Wasser löslich und krystallisirt in Nadeln. — *Leukorosolsäure* ($C_{20}H_{18}O_3$) entsteht bei der oben erwähnten Behandlung der alkalischen Lösung von Rosolsäure mit Zinkstaub. Aus dem Filtrat scheidet sich der neue Körper in Gestalt farbloser seideglänzender Krystalle aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt in säulenförmigen Formen erscheinen und in diesem leicht, kaum löslich in Wasser sind. Ihre Lösung in Alkalien ist farblos und wird dieselbe durch Ferricyankalium und Eisenchlorid oxydirt. *Triacetylleukorosolsäure* entsteht aus der besprochenen Substanz mittelst Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Chloracetyl auf 130 bis 150°. Nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol bildet sie lange, bei 148 bis 149° schmelzende Nadeln, welche nicht in Wasser, wenig in kaltem, ziemlich reichlich in heifsem Alkohol löslich sind und durch kochende Natronlauge nur allmählich zerlegt werden. — *Hydrocyanrosolsäure* ($C_{21}H_{17}NO_3$) läfst sich durch Hinzufügen von einer überschüssigen Menge Cyankalium zu der wässerigen Lösung eines rosols. Alkalisalzes gewinnen. Aus der gebildeten farblosen oder bräunlich gefärbten Lösung fällen

Säuren den neuen Körper in Gestalt von weifsen Flocken oder harzigen Massen, die aus verdünntem Alkohol gereinigt werden können. Die Hydrocyanrosolsäure fällt sodann in allmählich erstarrenden Tropfen, die sich in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht, in Wasser sehr wenig lösen und von Alkalien anfangs zu farblosen, bei längerem Kochen röthlich gefärbten Flüssigkeiten aufgenommen werden. Die neue Säure schmilzt noch nicht bei 200° und zersetzt sich in höherer Temperatur; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit anfangs blauvioletter Farbe, die beim Erhitzen der Masse nach und nach durch Roth ins Braune geht. Aus derselben entsteht die *Triacetylhydrocyanrosolsäure* [$C_{21}H_{14}NO_3(C_2H_3O)_3$] mittelst Essigsäureanhydrid bei 140 bis 150°. Dieselbe ist in Wasser nicht, hingegen leicht löslich in Essigsäure und Alkohol. — *Tetrabromrosolsäure* ($C_{20}H_{12}Br_4O_3$) wird durch Hinzutröpfeln von Brom zu einer Auflösung von Rosolsäure in Eisessig bereitet. Nach dem Eintropfen läfst man einige Zeit stehen und erwärmt sodann die Masse, zur Vollendung der Reaction sowohl als um überschüssiges Brom fortzuschaffen. Das Rohproduct reinigt man durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Eisessig. Aus diesem schiefst die Tetrabromrosolsäure in glänzenden grünen Blättchen an, welche in dem Medium in der Kälte schwer, reichlicher beim Erwärmen löslich sind. Auch durch Wasser läfst sie sich sowohl aus der Eisessiglösung als auch den (violetten) Lösungen in Alkalien abscheiden und zwar in rothen Kryställchen. Sie ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether schwer löslich; mit schwefligsauren Alkalien bildet sie farblose Lösungen, aus welchen sie sich durch Mineralsäuren in rothen Flocken abscheidet. Es wurden daraus zwei Derivate, die *Tetrabromleukorosolsäure* und die *Hydrocyantetrabromrosolsäure* dargestellt. Jene entsteht mittelst Zinkstaub und Natronlauge analog der Leukorosolsäure; sie ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen. Diese, welche man analog der Hydrocyanrosolsäure gewinnt, krystallisirt in farblosen, durch Wasser nicht, hingegen durch Alkohol und Aether leicht zu lösenden Tafeln. Letztere löst sich auch beim gelinden

Erwärmen mit Schwefelsäure in rein blauer Farbe. — Im Anschluſs hieran berichten Gräbe und Caro, daſs durch Brom und *Rosanilin* in Eisessig *Tetrabromrosanilin* entsteht, eine in Alkohol schwer, in Wasser nicht lösliche Base, die aus Benzol in Säulen krystallisirt. Ihre Salze sind unlöslich, lösen sich aber mit violetter Farbe in Alkohol und färben Wolle und Seide violett.

K. Zulkowsky (1) hat gefunden, daſs das *Corallin* (2) ein Gemenge zweier Körper, der Rosolsäure (3) und der Pseudorosolsäure ist. Diese bildet das Harz, welches sich abscheidet, wenn man die alkalische Lösung des Corallins zur Reinigung mit schwefliger Säure behandelt nach der von Gräbe und Caro (4) für Rosolsäure angegebenen Methode. Auch läſst sie sich nach Fresenius (2) mittelst Salzsäure aus dem Rückstand gewinnen, welcher nach dem Auskochen des Corallins mit Magnesia und Wasser hinterbleibt. Diese (offenbar rohe) *Pseudorosolsäure* ist eine spröde blaſsrothe Masse ohne Metallglanz, welche in kochendem Wasser schmilzt und von ätzenden Alkalien mit rother Farbe aufgelöst wird. Versetzt man die alkalische Lösung so lange mit Ferricyankalium, bis eine Probe dadurch keine Verdunkelung mehr giebt, so läſst sich aus der Masse durch Salzsäure ein dunkelrother Niederschlag (Oxydationsproduct) abscheiden, welcher sich durch Waschen reinigen läſst. Die weingeistige Lösung desselben besitzt geringere Färbung als die der Rosolsäure; in Alkalien löst er sich mit violettrother Farbe. — Im Anschluſs hieran erwähnt Derselbe, daſs Corallin beim Schmelzen mit Kali neben den von Fresenius (2) beobachteten Producten noch Paraoxybenzoësäure bildet und daſs *Rosolsäure* aus alkoholischer Lösung durch alkoholisches Kali wahrscheinlich in Form einer Kaliumverbindung ausfällt.

Derselbe (5) stellte *Rosolsäure* durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Mol. Kresol, 1 Mol. Phenol und 3 Mol. Schwefel-

(1) Ber. 1877, 460. — (2) JB. f. 1872, 402. — (3) Daselbst und E. und O. Fischer, JB. f. 1876, 718, sowie Liebermann und Schwarzer, JB. f. 1876, 465. — (4) Dieser JB. S. 597. — (5) Ber. 1877, 1201.

säure mit Arsensäure auf 120° und Abscheiden des Rohproductes mittelst Wasser dar.

R. S. Dale und C. Schorlemmer (1) haben das *Aurin* (2) in *Rosanilin* mittelst Ammoniak verwandeln können. Zu dem Ende erhitzt man rothes Aurin einige Tage lang auf 150°, wonach man eine gelbe Flüssigkeit erhält, welche auf Hinzufügung von Wasser ein krystallinisches Präcipitat abscheidet, welches alle Eigenschaften des Rosanilins besitzt und mit wässerigen Säuren aufgenommen Wolle und Seide roth färbt. Die Reactionsgleichung würde hiernach lauten :

$$C_{20}H_{14}O_3 + 3\,NH_3 = C_{20}H_{17}N_3 + 3\,H_2O.$$

Nach den bis dahin bekannten Thatsachen hat indefs das Rosanilin nicht die Formel $C_{20}H_{17}N_3$, sondern $C_{20}H_{19}N_3$ und dürfte erst eine genauere Untersuchung den fraglichen Punkt aufklären. Dafs die Gegenwart des Alkohols bei der Operation keine Reduction, wenigstens anfänglich, herbeiführt, haben Dale und Schorlemmer durch einen besonderen Versuch bewiesen, wonach auch bei Anwendung wässerigen Ammoniaks Rosanilin aus Aurin entsteht. Erhitzt man hingegen Aurin mit alkoholischem Ammoniak einige Tage lang bei 150°, so bildet sich ein dem *Leukanilin* in seinen Eigenschaften völlig identischer Körper. — An diese Untersuchung knüpfen Dieselben noch einige Betrachtungen, welche die Vermuthung, dafs *Rosolsäure* und Aurin identisch seien, zum Gegenstand haben. Entgegengesetzt den Beobachtungen von Gräbe und Caro (3) haben Sie niemals Schwierigkeiten in der Bereitung eines Products von genau der Formel $C_{20}H_{14}O_3$ gehabt, wenn Sie derartig verfuhren, dafs Sie zunächst reines Phenol und Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmten und sodann allmählich die Oxalsäure hinzufügten. — Auf die Beobachtung von Zulkowsky (4) entgegnen Sie, dafs der harzartige Körper, welcher rohes Corallin (Aurin) ver-

(1) Chem. Soc. J. 1877, **2**, 121; Chem. News **35**, 216 und 250; Ber. 1877, 1016, 1123, 1602. — (2) JB. f. 1873, 416. — (3) Dieser JB. S. 597. — (4) Dieser JB. S. 600.

unreinigt und im reinen Zustande völlig weifs ist, Ihnen längst bekannt sei und dafs aufserdem ein dunkelroth färbender Körper, welcher sowohl in Alkohol als auch Wasser löslicher sei wie Aurin, das rohe Präparat verunreinige, sich indefs wie das Harz in dem nach der erwähnten Methode bereiteten Aurin nicht vorfinde.

E. Jäger (1) berichtet Weiteres über *Dithymyltrichloräthan* (2) und seine Derivate. Die Verbindung dieses Körpers mit Alkohol [$CCl_3CH(C_{10}H_{12}OH)_2 + C_2H_6O$] krystallisirt monoklin und schmilzt bei 194°. *Dithymyläthan* [$CH_3CH(C_{10}H_{12}OH)_2$] bildet lange weifse abgerundete Tafeln vom Schmelzpunkt 180°. *Dithymyläthän* [$CH_2{=}C(C_{10}H_{12}OH)_2$] ist ein nadelförmig krystallisirender, bei 170 bis 171° schmelzender Körper. Die letzteren beiden Verbindungen sind ganz unlöslich in Wasser, von den meisten übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln werden sie indefs aufgenommen, die erstere mehr als die zweite. Die grünen Krystalle, welche man durch Ferricyankalium aus dem Dithymyläthän (in alkoholischer Lösung) erhält, haben nach neueren Untersuchungen die Formel $C_{44}H_{54}O_4$ und schmelzen bei 214 bis 215°. Setzt man der Lösung von Dithymyläthän vor dem Einbringen von Ferricyankalium eine kleine Menge kohlens. Alkali hinzu, so fällt ein dunkelrothes Präcipitat nieder, das aus Chloroform in dunkelrothen Nadeln krystallisirt werden kann. Diese schmelzen bei 215° und bilden sodann eine braune Flüssigkeit. Ihre Zusammensetzung ist $C_{22}H_{26}O_2$. Sie lösen sich aufser in Chloroform in keinem anderen Lösungsmittel; Säuren und Alkalien zersetzen sie leicht und mit Dithymyläthän bilden sie die erwähnten grünen Krystalle. Es ist möglich, dafs diese wie die rothen chinonartige Körper sind.

(1) Chem. Soc. J. 1877, 1, 262; Chem. News 35, 37. — (2) JB. f. 1874, 493.

Aldehyde der Fettreihe.

Pagliani (1) untersuchte die bei der *Bereitung der Aldehyde* nach der Piria'schen Methode auftretenden *Nebenproducte*. Bei der Destillation von butters. mit ameisens. Kalk erhält man 50 bis 54 Proc. des Butyrats an Rohproduct, wovon etwa die Hälfte oberhalb 80° siedet. In letzterem Antheil fand Er Butyral, Butyron, höher siedende Ketone und eine erhebliche Menge von *normalem Butylalkohol* (12 Proc. der Rückstände). Ebenso wurde bei der Destillation von ameisens. mit essigs. Kalk *Aethylalkohol* nachgewiesen. Da auch Lieben und Paternò (2) beim Destilliren von ameisens. Kalk reichlich Methylalkohol erhielten, so besteht nach Pagliani die normale Reaction in der gleichzeitigen Bildung von Aldehyd und Alkohol :

$$\left.\begin{matrix} C_nH_m . CO_2 \\ H . CO_2 \end{matrix}\right\rangle Ca = CaCO_3 + C_nH_m . COH ;$$

$$\left.\begin{matrix} C_nH_m . CO_2 \\ H . CO_2 \end{matrix}\right\rangle Ca + \left.\begin{matrix} H . CO_2 \\ H . CO_2 \end{matrix}\right\rangle Ca = 2\,CaCO_3 + C_nH_m . CH_2 . OH + CO.$$

E. Hepp (3) hat einige weitere Verbindungen von Aldehyden mit Nitrilen (4) beschrieben. *Methylendiphenylacetamid* $CH_2(NH . CO . CH_2 . C_6H_5)_2$ wird erhalten, indem man 1 Mol. Methylal und 2 Mol. Benzylcyanid zuerst mit einem Gemenge gleicher Volume Eisessig und conc. Schwefelsäure, später mit Schwefelsäure allein erhitzt und dann in Wasser giefst. Kleine weifse Nadeln, die bei 205° schmelzen und fast unzersetzt destilliren, fast unlöslich in Wasser, sehr schwer in Aether und Ligroïn, leichter in Schwefelkohlenstoff, ziemlich reichlich in kochendem Alkohol und Eisessig. Durch Erhitzen mit Salzsäure oder alkoholischer Kalilauge entsteht Phenylessigsäure, mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein Phenylacetamid. *Trichloräthylidendiphenylacetamid* $CCl_3 . CH(NH . CO . CH_2 . C_6H_5)_2$ wird ebenso aus Benzylcyanid und Chloral erhalten. Kleine weifse Nadeln, die ohne vorher zu schmelzen sublimiren und von derselben Löslichkeit wie die vorige Verbindung. Ebenso, je-

(1) Ber. 1877, 2055 (Corresp.). — (2) JB. f. 1873, 526. — (3) Ber. 1877, 1649. — (4) Hepp und Spiefs, JB. f. 1876, 739.

doch ohne Verdünnung der Schwefelsäure, bildet sich aus Chloral und Acetonitril *Trichloräthylidendiacetamid* $CCl_3.CH(NH.CO.CH_3)_2$, welches mit der von Hübner aus Chloral und Acetonitril erhaltenen Verbindung identisch ist. Demgemäfs entsteht auch das *Trichloräthylidendibenzamid* (1) durch Erhitzen von Chloral mit Benzonitril; aufserdem wird dabei ein zweiter schön krystallisirender Körper erhalten.

V. Meyer (2) sieht in der Bildung der *Dichloressigsäure* aus *Chloral* einen Vorgang, welcher der gleichzeitigen Bildung von Säure und Alkohol aus den Aldehyden durch Aufnahme von H_2 und O analog ist, nur dafs beim Chloral der nascirende Wasserstoff 1 Chloratom durch Wasserstoff ersetzt:

$$\begin{matrix} C_6H_5\text{-}COH \\ C_6H_5\text{-}COH \end{matrix} + \begin{matrix} H_2 \\ O \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5\text{-}CH_2OH \\ C_6H_5\text{-}COOH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + \begin{matrix} H_2 \\ \\ O \end{matrix} = \begin{matrix} CCl_2H + HCl \\ | \\ COOH. \end{matrix}$$

Eine Besprechung dieser Ansicht durch Wallach (3) befindet sich in diesem Bericht, S. 328.

O. Wallach (4) hat gefunden, dafs *Ferrocyankalium* auf *Chloralhydrat* ebenso einwirkt wie Cyankalium, d. h. unter Entweichen von Blausäure die Bildung von *Dichloressigsäure* veranlafst, gemäfs der Gleichung:

$$2\,FeCy_6K_4 + 3\,(C_2Cl_3OH + H_2O) = 3\,CCl_2HCO_2K + 3\,KCl + 2\,FeCy_3K + 6\,HCy.$$

Zur Darstellung kocht man 84 g Ferrocyankalium mit 50 g Chloralhydrat und 250 g Wasser am Rückflufskühler und filtrirt so oft es nöthig ist von dem sich ausscheidenden grünlichblauen Pulver ($FeCy_3K$), welches heftiges Stofsen verursacht, ab. Nach beendigter Reaction hinterläfst die Flüssigkeit beim Verdampfen nur Chlorkalium und dichloressigs. Kalium; durch Zusatz von 150 ccm Alkohol und 50 g Schwefelsäure und Destilliren der erkalteten Mischung mit Wasserdampf erhält man 30 g

(1) Hepp u. Spiefs, JB. f. 1876, 789. — (2) Ber. 1877, 1740 (Corresp.). — (3) Daselbst, 2120. — (4) Ber. 1877, 1525.

Dichloressigäther. Letzterer entsteht ferner, wenn man zu einer alkoholischen Lösung von Chloralcyanhydrat langsam eine möglichst concentrirte Lösung von 1 Mol. Kalihydrat hinzufügt und wird nach Beendigung der heftigen Reaction durch Zusatz von Wasser abgeschieden. Die Gegenwart eines Alkalis ist zu dieser Umsetzung nicht einmal nöthig, Dichloressigäther entsteht auch neben Salmiak, wenn man das Cyanhydrat mit Alkohol in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 180° oder einige Tage auf 100° erhitzt. — Analog der obigen verläuft auch die Reaction zwischen *Butylchloral* und *Ferrocyankalium*, nur daſs man hierbei an Stelle von Dichlorbuttersäure *Monochlorcrotonsäure* erhält. Bezüglich der theoretischen Betrachtungen sei auf die Abhandlung verwiesen.

A. Pinner und Fr. Fuchs (1) gaben weitere Beiträge zur Kenntniſs des *Chlorals*. *Chloralcyanhydrat* wird leicht erhalten, indem man Chloralhydrat mit der aus der ungefähr gleichen Menge Blutlaugensalz erhältlichen Blausäure mischt, über Nacht stehen läſst und dann die überschüssige Blausäure auf dem Dampfbade entfernt. Es kann (entgegen früheren Angaben) unter theilweiser Zersetzung bei 215 bis 220° destillirt werden. *Chloralacetylcyanid* CCl_3-$CH(OC_2H_3O)$-CN entsteht, wenn man Chloralcyanhydrat mit Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang am Rückfluſskühler kocht. Man destillirt dann ab und fängt den über 160° siedenden Antheil unter Wasser auf. Nach wiederholtem Waschen mit Wasser erstarrt das Product und wird zwischen Papier getrocknet. Ausbeute 85 Proc. des Chloralcyanhydrats. Das Chloralacetylcyanid krystallisirt in (bis 1,5 cm) groſsen, verwachsenen, rhomboëdrischen wasserhellen Krystallen, schmilzt bei 31° und siedet ohne Zersetzung bei 208°. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet es und sein Dampf reizt die Augen heftig zu Thränen. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Benzol, schwerer in Petroleumäther. Bezüglich seiner physio-

(1) Ber. 1877, 1058.

logischen Wirkung verweisen wir auf die Abhandlung. Durch verdünnte fixe Alkalien wird es in der Kälte kaum angegriffen, durch concentrirte in der Kälte sehr langsam, schneller beim Kochen in Essigsäure und Chloralcyanhydrat resp. dessen Zersetzungsproduct zerlegt. Löst man es in möglichst wenig Eisessig und fügt allmählich unter Umrühren die dreifache Menge concentrirte Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine dicke Lösung, aus welcher, nach mehrtägigem Stehen und Verdünnen mit Wasser, Aether *Acetyltrichlormilchsäureamid* CCl_3-$CH(OC_2H_3O)$-$CONH_2$ auszieht. Dasselbe krystallisirt in feinen weifsen Nadeln, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, nicht in Petroleumäther. In kaltem Wasser ist es schwer, in heifsem leichter löslich; die wässerige Lösung reagirt sauer. Es schmilzt bei 94 bis 95° und ist weder sublimirbar noch destillirbar. — In gleicher Weise erhält man aus dem Chloralcyanhydrat selbst das *Trichlormilchsäureamid* CCl_3-$CH(OH)$-$CONH_2$; feine weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 95 bis 96° und von denselben Löslichkeitsverhältnissen, wie die vorstehende Verbindung (1). — Anilin (2 Mol.) wirkt auf Chloralacetylcyanid (1 Mol.) unter starker Erwärmung und Blausäureentwicklung ein. Das entstehende Product ist identisch mit Cech's (2) Chloralmonanilid und wird von Pinner und Fuchs als *Dichloracetanilid* aufgefafst (3). Dieselbe Verbindung bildet sich neben *Monochloracetanilid*, feinen, verfilzten, bei 84° schmelzenden Nadeln (4), bei der Einwirkung von essigs. Anilin auf Chloralacetylcyanid. Auf

(1) Pinner und Fuchs erwähnen an dieser Stelle auch der *Acetyltrichlormilchsäure*, welche man durch Kochen von Trichlormilchsäure mit Essigsäureanhydrid erhält. Sie scheidet sich beim Eingiefsen des Reactionsproductes in Wasser krystallinisch ab und kann aus Benzol in prachtvollen Krystallen vom Schmelzpunkt 65° erhalten werden. In Petroleumäther ist sie unlöslich. — (2) JB. f. 1876, 713. — (3) Die Darstellung desselben aus Dichloressigäther und Anilin gelang nicht, dagegen erhielt es Cech (dieser Bericht : Säuren) durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf dichloressigs. Anilin. — (4) Wallach (Ber. 1877, 1530, Anm.) vermuthet, dafs dieselben ein Gemenge von Dichloracetanilid und Acetanilid gewesen seien; vgl. Cech, Monochloracetanilid, dieser Bericht : Säuren.

Chloralcyanhydrat wirkt Anilin in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen bildet sich nur wenig Dichloracetanilid; essigs. Anilin reagirt dagegen schon in der Kälte, das Product besteht hauptsächlich aus Wallach's (1) *Trichloräthylidendiphenyldiamin* CCl_3-$CH(NHC_6H_5)_2$, daneben aus Dichloracetanilid. — Löst man Chloralcyanhydrat oder Chloralacetylcyanid in Alkohol, Aether oder Benzol und leitet Ammoniakgas ein, so scheidet sich unter Blausäureentwicklung Salmiak aus; durch Verdunsten der mit Ammoniak gesättigten und filtrirten Lösung wird Geuther's (2) *Dichloracetamid* $C_2H_3Cl_2NO$ (Schmelzp. 98°, Siedep. 230°) erhalten. Leichter noch erhält man dasselbe durch Lösen von Chloralacetylcyanid in der eben hinreichenden Menge Ammoniak, oder durch Zusatz von Ammoniak zu einer Auflösung von Chloralcyanhydrat in wenig Wasser, bis keine Erwärmung mehr stattfindet und die Flüssigkeit nach Ammoniak riecht. Hat man zu grofse Wassermengen vermieden, so scheidet sich das Dichloracetamid sofort krystallinisch aus. Monochloracetamid konnte nicht nachgewiesen werden. Löst man Chloralacetylcyanid in wenig Alkohol und fügt essigs. Ammonium hinzu, so scheidet sich unter starker Blausäureentwicklung Salmiak aus; läfst man das Filtrat davon in Wasser fliefsen, so scheidet sich *Dichloressigsäureäther* aus (3); daneben bildet sich etwas Dichloracetamid. Führt man denselben Versuch ohne Zusatz von Alkohol aus, so erhält man als Endproduct eine klare Lösung (Dichloressigsäure?). Wird Chloralhydrat mit essigs. Ammonium (aus Eisessig und kohlens. Ammonium dargestellt) gekocht, so findet keine Salmiakausscheidung statt; beim Eingiefsen in kaltes Wasser fällt ein krystallinischer Niederschlag von der Formel $C_2H_2Cl_3N$ (= CCl_3-CHNH?). Derselbe ist in Wasser wenig löslich, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aether, Chloroform, Aceton und Petroleumäther. Beim Kochen mit Alkalien entwickelt die Verbin-

(1) In der JB. f. 1872, 646 angeführten Abhandlung. — (2) JB. f. 1864, 317. — (3) Phenolnatrium wirkt ebenso auf das Cyanid ein.

dung den Geruch nach Aminbasen. Sie erweicht etwas über 80°, schmilzt aber selbst bei 150° noch nicht. — Durch einstündiges Erhitzen von Chloralcyanhydrat mit Harnstoff auf 105° werden kleine weifse Nadeln erhalten, welche *Dichloracetylguanidin* $C(NH)\langle{}^{NH(CO\text{-}CHCl_2)}_{NH_2}$ zu sein scheinen.

R. Schiff (1) liefs Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf *Chloralammoniak* einwirken, um Anhaltungspunkte für die Constitution des Aldehydammoniaks zu gewinnen. Das Chloralammoniak erhält man in beliebiger Menge, indem man in eine durch Eis und Kochsalz gekühlte Lösung von wasserfreiem Chloral in dem $1^1/_2$ fachen Volum Chloroform einen raschen Strom von Ammoniakgas unter Umschütteln so lange einleitet, bis eine compacte weifse Masse entstanden ist. Diese wird abgesaugt und mit wenig Aether gewaschen. Das Chloralammoniak ist ein blendend weifser, in kleinen Nadeln krystallisirender Körper (die Chloroformlösung giebt bei freiwilliger Verdunstung oft $^1/_2$ cm lange Nadeln), fast unlöslich in kaltem Wasser, in heifsem unter Zersetzung löslich, nicht unbedeutend in Aether und Chloroform. Schmelzpunkt 62 bis 64°. Uebergiefst man es mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, so erwärmt sich die Mischung heftig; es entsteht eine klare Lösung, welche beim Erkalten, besonders auf Zusatz von Wasser, zu einer blätterigen Krystallmasse erstarrt. Die so erhaltene Verbindung ist identisch mit dem aus Chloral und Acetamid entstehenden *Chloralacetamid* (2). Wegen der letzteren Bildungsweise und der Beständigkeit des Körpers gegen heifses Wasser giebt Schiff ihm die Formel $CCl_3\text{-}CH(OH)NHC_2H_3O$ (3). Acetylchlorid wirkt in der Kälte auf Chloralacetamid nicht mehr ein, durch

(1) Gazz. chim. ital. **7**, 197; Ber. 1877, 165. — (2) Jacobsen, JB. f. 1871, 510; Wallach, JB. f. 1872, 692. — (3) A. Pinner (Ber. 1877, 1964) bemerkt hierzu, der Körper besitze zweifellos die Formel :

$$CCl_3\text{-}CH(O\,.\,C_2H_3O)NH_2,$$

weil Er denselben durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloralchloracetyl $CCl_3\text{-}CH(O\,.\,C_2H_3O)Cl$ erhalten habe.

2- bis 3stündiges Erhitzen in einer Röhre auf 120° erhält man eine Lösung, welche beim Erkalten eine weifse Krystallmasse von *Diacetylchloralammoniak*

$$C_6H_8Cl_3NO_2 = CCl_3\text{-}CH(OC_2H_3O)NHC_2H_3O$$

abscheidet. Nach der Reinigung durch Auflösen in wenig heifsem Eisessig und Erkalten unter Zusatz von etwas Wasser bildet dasselbe ziemlich grofse glashelle Prismen, welche bei 117 bis 118° schmelzen, in kaltem Wasser nicht, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Aether löslich sind. Durch warmes Wasser wird es sogleich zersetzt unter Rückbildung von Chloralacetamid. Das am Stickstoff noch vorhandene Wasserstoffatom kann eben so wenig wie die ebenso gebundenen Wasserstoffatome des Acetamids oder Diacetamids direct durch Aethyl ersetzt werden. Schiff findet durch Seine Versuche die Formel $CCl_3\text{-}CH(OH)NH_2$ des Chloralammoniaks und somit die Formel $CH_3\text{-}CH(OH)NH_2$ des Aldehydammoniaks bestätigt.

R. Schiff und G. Tassinari (1) unterwarfen das *Butylchloralammoniak* analogen Reactionen. Das Butylchloralammoniak wird wie das Chloralammoniak unter Anwendung von Butylchloral erhalten. Das halbflüssige Product wird im Vacuum vom Chloroform befreit. Es ist dem Chloralammoniak sehr ähnlich, schmilzt bei 62° und ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Durch Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid und Eingiefsen in 3 bis 4 Volume kalten Wassers wird das *Acetylbutylchloralammoniak* erhalten, welches Pinner (2) schon aus Butylchloral und Acetamid dargestellt hat. Schiff und Tassinari finden jedoch den Schmelzpunkt des auf beide Arten entstehenden Körpers bei 158°. Er ist fast unlöslich in Wasser, kaum in Aether, löslich in Alkohol; aus letzterer Lösung fällt er durch Wasser in kleinen weifsen perlmutterglänzenden Täfelchen. Die Verbindung des *Butylchlorals* mit *Benzamid* hat ebenfalls schon Pinner (2) beschrieben;

(1) Gazz. chim. ital. 7, 510; Ber. 1877, 1783. — (2) JB. f. 1875, 468; vgl. Pinner, Ber. 1877, 1964.

nach Schiff und Tassinari schmilzt sie bei 132 bis 133° und ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — Aus *Bromal* entsteht auf analoge Art *Bromalammoniak*, eine weifse krystallinische Masse, die sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether und Chloroform löst und schon bei Handwärme schmilzt. Mit *Acetamid* verbindet es sich zu einem, aus verdünntem Alkohol in glänzenden Krystallen erhältlichen Körper $C_4H_6Br_3NO_2$, welcher bei 160° schmilzt und in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

W. Alexejeff (1) hat durch Sättigen einer wässerigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung von *Propylaldehyd* mit *Schwefelwasserstoff* eine leichte farblose Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_3H_6O + C_3H_6S$ erhalten. Durch weitere Einwirkung von H_2S entsteht ein schwerbewegliches, in Wasser untersinkendes Liquidum von dem, für die Thioaldehyde charakteristischen Geruch.

Nach Krestownikoff (2) wird *salzs. Acroleïn* (3) durch Salpetersäure zu *β-Chlorpropionsäure* oxydirt und ist daher deren Aldehyd.

A. Baeyer und P. Tönnies (4) studirten die Einwirkung von *Furfurol* auf Isobuttersäureanhydrid und isobutters. Kali. Die Reaction beginnt schon bei 70° unter Kohlensäureentwickelung und ist bei 150° in 4 Stunden vollendet. In dem braunen Reactionsproduct findet sich neben wenig Säure ein in Kali unlösliches farbloses Oel von der Zusammensetzung $C_8H_{10}O$, das Sie *Furfurbutylen* nennen und dem Sie die Constitution $C_4H_3O.CH{=}CH.CH_2.CH_3$ ertheilen. Es siedet bei 153° und besitzt einen eigenthümlichen, an Carabus sycophanta erinnernden Geruch.

A. Pinner (5) hat aus dem öligen Nachlauf von der Fabrikation des Butylchlorals (6) durch fractionirte Destillation ein Oel von der Zusammensetzung des *Hexylchlorals* $C_6H_9Cl_3O$

(1) Ber. 1877, 1789 (Corresp.). — (2) Ber. 1877, 1104 (Corresp.). — (3) Vgl. JB. f. 1876, 479. — (4) Ber. 1877, 1364. — (5) Ber. 1877, 1052. — (6) JB. f. 1875, 466.

abgeschieden. Dasselbe besitzt einen eigenthümlichen Geruch, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es destillirt unzersetzt bei etwa 212 bis 214°. Es verbindet sich weder mit Wasser noch mit Blausäure. Seine physiologische Wirkung scheint gering zu sein. Durch starke Basen wird es nach der Gleichung :

$$C_6H_9Cl_3O + 2NaOH = C_5H_8Cl_2 + NaCl + NaCHO_2 + H_2O$$

zersetzt, durch Salpetersäure in *Trichlorcapronsäure* (1) übergeführt. Ein anderes im rohen Butylchloral vorkommendes Nebenproduct ist das *Allylentetrachlorid* $C_3H_4Cl_4$, eine angenehm riechende, bei 150° siedende Flüssigkeit. Pinner erklärt seine Bildung aus der Zersetzung von Butylchloral unter dem Einflusse der bei dessen Darstellung auftretenden Salzsäure in Allylendichlorid, Salzsäure und Ameisensäure :

$$C_4H_5Cl_3O + H_2O = C_3H_4Cl_2 + HCl + CH_2O_2$$

und weitere Chloraufnahme von Seiten des ersteren. — Weitere Versuche, die Bildung des Butylchlorals aus Aldehyd aufzuhellen, blieben erfolglos. Pinner erwähnt, dafs der *Chlordibrombutylaldehyd* (2) bei der Oxydation eine Säure liefert, welche durch Behandlung mit Zink in die gewöhnliche *Monochlorcrotonsäure* (Schmelzp. 98°) übergeht.

Aromatische Aldehyde.

Ch. Göttig (3) fand die Methode zur *Darstellung von Aldehyden* durch Destillation der Kalksalze der betreffenden Säuren mit ameisens. Kalk für den *Aethylsalicylaldehyd* (4) bestätigt, nicht aber für *Salicylaldehyd*, an dessen Stelle Phenol auftrat.

(1) Dieser Bericht : Säuren. — (2) JB. f. 1875, 466. — (3) Ber. 1877, 8. — (4) Perkin, JB. f. 1867, 431.

H. Klinger (1) hat gefunden, dafs sehr geringe Mengen Jod, zu der Lösung des amorphen (α-)*Thiobenzaldehyds* (2) in Benzol gesetzt, nach wenigen Minuten die Ausscheidung von Krystallnadeln der Formel $C_6H_5CHS + C_6H_6$ bewirken, welche eine Verbindung des bei 225° schmelzenden (β-)*Thiobenzaldehyds* mit Benzol darstellen. Das Benzol entweicht daraus bei 125 bis 130°. Aus 36 g α-Thiobenzaldehyd wurden so 25 g und aus der Mutterlauge noch 9 g der β-Modification erhalten. Durch Erhitzen der letzteren mit Kupferpulver werden so reichliche Mengen *Stilben* gewonnen (aus 18 g : 12 g), dafs sich diese Methode zur Darstellung von Stilben empfiehlt. Das von Cahours und Fleischer dargestellte Benzothialdehyd (Schmelzp. 78 bis 80°) (γ- nach Klinger) läfst sich weder durch Acetylchlorid noch durch Jod in die β-Modification überführen. Letzteres liefert mit Salpetersäure oxydirt Benzaldehyd und Benzoësäure, beim Erhitzen mit Bleioxyd Schwefelblei und Benzaldehyd, neben wenig Stilben und hochsiedenden Schwefelkörpern. — Methyljodid wirkt auch bei grofsem Ueberschufs und längerem Stehen auf *Trithiacetaldehyd* unter Bildung von Trimethylsulfinjodid. α-Thiobenzaldehyd löst sich nur sehr schwer in Aethyljodid und geht nach kurzer Zeit in den β-Thiobenzaldehyd über.

Nach F. Fittica (3) erhält man den der vierten Nitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 127°) (4) entsprechenden *Nitrobenzaldehyd*, wenn man Aethylnitrat in eine Auflösung von Benzaldehyd in Schwefelsäure tröpfelt, oder besser, indem man eine Mischung gleicher Gewichtstheile Benzaldehyd und Aethylnitrat in das vierfache Volum concentrirter Schwefelsäure einträgt. Die Temperatur mufs dabei stets innerhalb 30 und 35° liegen. Man digerirt, bis eine in wenig Wasser gegossene Probe keinen Benzaldehydgeruch mehr zeigt, giefst dann Alles in Wasser und wäscht das abgeschiedene Oel mit Wasser und Sodalösung. Nach einiger Zeit krystallisirt aus demselben Metanitrobenzalde-

(1) Ber. 1877, 1877. — (2) JB. f. 1876, 488. — (3) Ber. 1877, 489 und 1630. — (4) JB. f. 1876, 585; dieser Bericht : aromatische Säuren.

hyd, während der neue Nitrobenzaldehyd flüssig bleibt und abgepreſst wird. Er riecht schwach nach Benzaldehyd. Unter 50 mm Druck siedet er bei 193 bis 196° wenn auch nicht ganz ohne Zersetzung (die destillirte Flüssigkeit dunkelt rasch nach). Er löst sich langsam in Natriumdisulfit und reducirt alkoholisch-ammoniakalische Silberlösung. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig erhält man daraus die Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 127°, mitunter auch von 124°.

Nach T. L. Phipson (1) bildet sich beim Erwärmen von *Salicylsäure* (1 g) mit Wasser (30 bis 40 g) und rauchender Salpetersäure (5 ccm) neben Nitrosalicylsäure eine sehr merkliche Menge von *Salicylaldehyd*, welcher aus der rothen Flüssigkeit nach dem Auskrystallisiren der Nitrosalicylsäure durch Schütteln mit Aether abgeschieden werden kann. Salicylaldehyd bildet sich auch neben Nitrosalicylsäure beim Erwärmen von Salicylsäure mit einer Lösung von salpetrigs. Kali.

F. Tiemann und H. Herzfeld (2) berichteten über Abkömmlinge des *Paraoxybenzaldehyds* (3). Durch Erhitzen desselben (4 Thl.) mit Kalihydrat (2 Thl.), Methyljodid (5 Thl.) und Methylalkohol wird *Anisaldehyd* erhalten (Siedepunkt 248°). *Acetylparaoxybenzaldehyd* $C_6H_4O(C_2H_3O)COH$ bildet sich leicht, wenn man das trockene feingepulverte Kaliumsalz (bereitet durch Lösen von 2 Thl. Paraoxybenzaldehyd und 1 Thl. Kalihydrat und Eindampfen zur Trockne) in Aether vertheilt und nach Zusatz von Essigsäureanhydrid (2 Thl. auf 3 Thl. Kaliumsalz) 24 Stunden digerirt. Der Aether hinterläſst beim Abdestilliren die Verbindung als farbloses Oel, welches bei 264 bis 265° (uncorr.) siedet und bei — 21° noch nicht erstarrt. Sie giebt mit Natriumhydrosulfit eine schwer lösliche Verbindung. Concentrirte

(1) Compt. rend. 84, 1034. — (2) Ber. 1877, 63, 213. — (3) Die beste Ausbeute (10 Proc. des Phenols) erzielten Sie durch Anwendung von 2 Thl. Phenol, 6 Thl. Natronhydrat, in mindestens 12 Thl. Wasser gelöst und etwas mehr als eine dem Phenol äquivalente Menge Chloroform; vgl. Reimer, JB. f. 1876, 485.

Schwefelsäure löst sie mit rother, beim Verdünnen violetter Farbe; Kalilauge zerlegt sie leicht in Paraoxybenzaldehyd und Essigsäure. *Essigsäure-Acetylparaoxybenzaldehyd* :

$$C_6H_4O(C_2H_3O)CH(O . C_2H_3O)_2$$

erhält man durch Erhitzen der vorigen Verbindung mit der äquivalenten Menge Essigsäureanhydrid, oder durch drei- bis vierstündiges gelindes Kochen von 1 Thl. Paraoxybenzaldehyd mit 3 Thl. Essigsäureanhydrid. Auf Zusatz von Wasser fällt zunächst ein Oel, das jedoch alsbald erstarrt. Man löst es in Aether, schüttelt zur Entfernung der vorhin beschriebenen Substanz mit Natriumdisulfit, verdampft und krystallisirt aus heifsem Alkohol. Wohl ausgebildete, weifse, meist concentrisch gruppirte flache Prismen, leicht löslich in Aether, heifsem Alkohol und heifsem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, nicht in kaltem Wasser. Schmelzpunkt 93 bis 94°. *Acetylparacumarsäure* :

$$C_6H_4(O . C_2H_3O)CH=CH-COOH$$

bildet sich bei längerem gelindem Sieden von Paraoxybenzaldehyd (8 Thl.) mit trockenem Natriumacetat (5 Thl.) und Essigsäureanhydrid (2 Thl.) und bleibt beim Behandeln der erstarrten Masse mit Wasser zurück. Durch Sublimation oder Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wird sie in feinen verfilzten weifsen Nadeln erhalten, welche bei etwa 195° (uncorr.) schmelzen. Sie ist in Alkohol, Aether, Eisessig und siedendem Wasser löslich, in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform fast unlöslich. Durch Erwärmen mit Kalilauge zerfällt sie in Essigsäure und *Paracumarsäure*, welche sich beim Ansäuren in meist roth gefärbten Nadeln ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man sie in weifsen, bei 206° schmelzenden Nadeln. Denselben Schmelzpunkt zeigte aus Aloë nach Hlasiwetz' (1)

(1) Welcher 180° als Schmelzpunkt angiebt; JB. f. 1875, 342; Tiemann und Herzfeld erwähnen, dafs aus Cumarin dargestellte *Cumarsäure* nach Versuchen von Schotten bei 179 bis 180° schmilzt, nicht bei 190° oder 207 bis 208° [JB. f. 1867, 486, Anm. (2)]; vgl. dagegen diesen Bericht : Säuren.

Vorschrift bereitete Paracumarsäure. Ebenso stimmt auch die aus der synthetischen Säure durch Natriumamalgam dargestellte Hydroparacumarsäure in allen Eigenschaften mit der von Malin(1) erhaltenen überein.

Tiemann und Herzfeld erhielten ferner, ohne von den Synthesen Perkin's (2) Kenntnifs zu haben, durch Kochen von Benzaldehyd (3 Thl.) mit trockenem Natriumacetat (3 Thl.) und Essigsäureanhydrid (10 Thl.) *Zimmtsäure*. Herzfeld (3) unterwarf Paraoxybenzaldehyd, in 10 Thl. Wasser vertheilt, der Einwirkung von 40 Thl. dreiprocentigem Natriumamalgam, welches allmählich zugesetzt wurde. Es bilden sich im Laufe einiger Tage Krystalle von *Hydroparaoxybenzoïnnatrium*, (bei Anwendung von mehr Wasser bleibt dasselbe gelöst); die Flüssigkeit giebt nach dem Neutralisiren beim Schütteln mit Aether an diesen *Paraoxybenzylalkohol* $C_6H_4(OH)CH_2OH$ ab. Derselbe schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus wenig Wasser bei 197,5°, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol und Chloroform. Mit Eisenchlorid giebt er eine vorübergehende Blaufärbung. *Hydroparaoxybenzoïn* $C_{14}H_{14}O_4$ fällt beim Neutralisiren seiner alkalischen Lösung als weifse krystallinische Substanz, welche bei 222° schmilzt, leicht in siedendem Wasser, schwieriger in Alkohol, Benzol, Chloroform und gar nicht in Aether löslich ist. *Nitroparaoxybenzaldehyd* mit den von Mazzara (4) beschriebenen Eigenschaften erhielt Herzfeld durch Lösen des Aldehyds in $6^2/_3$ Thl. Schwefelsäure, tropfenweisen Zusatz concentrirter Salpetersäure unter Kühlung und Eingiefsen in Wasser. Er erwähnt noch, dafs der Körper sublimirt und mit Natriumdisulfit eine schwer lösliche, in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung giebt. *Monochlorparaoxybenzaldehyd* $C_6H_3Cl(OH)COH$ wird erhalten durch Leiten von Chlor über den zerriebenen Aldehyd, bis keine Salzsäure mehr

(1) JB. f. 1867, 482. — (2) JB. f. 1875, 590. — (3) Ber. 1877, 1267, 2196. — (4) Dieser Bericht S. 617.

auftritt. Lange seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 148 bis 149°, leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Nitrobenzol, schwer in kaltem Wasser, verdünntem Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Mit den Alkalien giebt die Verbindung leicht lösliche, in langen Nadeln krystallisirende Salze, mit Natriumhydrosulfit eine leicht lösliche Verbindung. Beim Ueberleiten von Ammoniak nimmt der Chlorparaoxybenzaldehyd 2 Mol. desselben auf, unter Bildung einer in Wasser leicht löslichen Verbindung, die aus absolutem Alkohol (ob unverändert?) in schönen Nadeln krystallisirt. *Bromparaoxybenzaldehyd* $C_6H_3Br(OH)COH$ scheidet sich in Krystallen ab, wenn man Bromdämpfe in eine Lösung des Aldehyds in stark verdünntem Alkohol fliefsen läfst. Aus diesem Medium krystallisirt die Verbindung beim Erkalten der heifsen Lösung in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 179 bis 180°, die sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol, fast nicht in Wasser lösen. Mit Natriumhydrosulfit entsteht eine leicht lösliche Verbindung, mit den Alkalien gut krystallisirende Salze (das *Natriumsalz* krystallisirt in rhombischen Prismen). Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung *nicht*. *Jodparaoxybenzaldehyd* $C_6H_3J(OH)COH$ erhielt Herzfeld durch drei- bis vierstündiges Kochen von Paraoxybenzaldehyd mit 2 Thl. Jod, 20 Thl. Alkohol und 60 Thl. Wasser; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in gelben rhombischen Blättchen aus, die durch Umkrystallisiren aus Chloroform farblos erhalten werden. Sie schmelzen bei 198 bis 199°, lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Nitrobenzol, schwer in Wasser und Benzol. Mit Natriumhydrosulfit entsteht eine leicht lösliche Verbindung, mit den Alkalien leicht lösliche Salze. Beim Schmelzen mit Kali wird *Protocatechusäure* erhalten. — Paraoxybenzaldehyd nimmt 1 Mol. gasförmiges Ammoniak auf und zerfliefst dabei zu einem Oel, welches sehr leicht wieder in seine Componenten zerfällt und demnach wahrscheinlich das *Ammoniumsalz des Paraoxybenzaldehyds* darstellt. Dasselbe entsteht auch bei Anwendung der verschiedensten

Lösungsmittel (1). Verdampft man eine ätherische Lösung von 4 Thl. *Paraoxybenzaldehyd* und 3 Thl. *Anilin*, so bleibt ein hellgelber Körper von der Formel $C_{13}H_{11}NO$ zurück :

$$C_7H_6O_2 + C_6H_7N = C_{13}H_{11}NO + H_2O.$$

Die Verbindung schmilzt bei 190 bis 191° und ist in Wasser fast unlöslich, in Benzol und Chloroform schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die homologe Verbindung $C_{14}H_{13}NO$ scheidet sich sofort aus, wenn man ätherische Lösungen von *Paraoxybenzaldehyd* (5 Thl.) und *Paratoluidin* (4 Thl.) mischt. Sie krystallisirt aus Alkohol in quadratischen orangefarbenen Blättchen, die bei 213° schmelzen und in Wasser, Benzol und Chloroform sehr schwer, leichter in Aether und sehr leicht in heifsem Alkohol löslich sind.

Erwärmt man nach G. Mazzara (2) krystallisirten *Paraoxybenzaldehyd* mit 1,5 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,20, mit der fünffachen Wassermenge verdünnt, so entsteht nur *ein* Mononitroderivat (3). Das stark gefärbte Rohproduct wird unter Anwendung von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene *Nitroparaoxybenzaldehyd* $C_6H_3(NO_2)OH . CHO$ bildet lange gelbliche Nadeln, welche bei 139 bis 140,5° schmelzen, sich in Alkohol und in heifsem Wasser, nur wenig in Aether, Chloroform und Benzol lösen. Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung schwer flüchtig; ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine röthliche Färbung. Sie besitzt die Eigenschaften einer starken Säure und zerlegt die Carbonate. Das *Kalisalz* $C_6H_3(NO_2)OK . CHO + H_2O$ krystallisirt aus Wasser in goldgelben Tafeln, welche das Krystallwasser schon bei 70° verlieren.

(1) Auch *Salicylaldehyd* absorbirt, entgegen Ettling's Angaben (Ann. Chem. Pharm. **29**, 309; **35**, 244), 1 Mol. Ammoniakgas, doch wird bei weiterem Durchleiten wieder Ammoniak abgegeben. Die Verbindung schmilzt bei 80°, erstarrt bei 100° wieder und zeigt dann alle Eigenschaften des *Hydrosalicylamids* (Schmelzpunkt 145°). *Benzaldehyd* nimmt nur $^{2}/_{3}$ Mol. Ammoniak auf; die Verbindung geht schon im Vacuum in *Hydrobenzamid* über. — (2) Gazz. chim. ital. **7**, 285; Ber. 1877, 1388 (Corresp.). — (3) Vgl. Mazzara, JB. f. 1876, 488.

Aus seiner Lösung wird durch Silbernitrat das *Silbersalz* $C_6H_3(NO_2)OAg . CHO$ als canariengelber Niederschlag gefällt. Kupfersulfat bewirkt in derselben Lösung einen grünlichen Niederschlag; kocht man und filtrirt, so scheidet sich aus der Lösung der freie Aldehyd ab.

F. Tiemann und L. Lewy (1) haben die Methode von Reimer (2) zur Synthese von *Aldehyden* aus Phenolen auf das *Resorcin* angewendet. Da die zweiatomigen Phenole sich mit den daraus entstehenden Aldehyden im Allgemeinen weit leichter zu Farbstoffen condensiren, als die einatomigen, so mufs man mit verdünnteren Lösungen und gröfserem Ueberschufs an Alkali und Chloroform arbeiten. Auf 5 g Resorcin werden z. B. 80 g Natronhydrat und 500 bis 600 g Wasser angewendet und dazu allmählich 80 g Chloroform gegeben. Man erhitzt am Rückflufskühler anfangs gelinde, zuletzt stärker, säuert, nachdem alles Chloroform zersetzt ist mit Schwefelsäure an und destillirt sofort im Dampfstrome. Im Destillat scheiden sich feine Krystalle von *Resorcendialdehyd* $C_6H_2(OH)_2(COH)_2$ aus (3). Derselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; der Aetherlösung wird er durch Natriumdisulfitlösung entzogen. In kaltem Wasser ist er fast unlöslich, aus viel heifsem Wasser krystallisirt er in dünnen Nadeln, welche bei 127° schmelzen und schon bei 110° sublimiren. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Alkalien lösen die Verbindung mit gelber Farbe, Salzsäure scheidet sie wieder ab. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleiacetat einen weifsen, mit Kupfersulfat einen grünen, in Ammoniak löslichen Niederschlag. Die alkoholische Lösung des Resorcendialdehyds giebt mit Anilin sofort gelbe, bei 199° schmelzende Krystallnadeln. Schmelzendes Kali führt den Aldehyd in eine Säure (*Resorcendicarbonsäure* ?) über, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht löst, aus Wasser in feinen weifsen Nadeln krystallisirt

(1) Ber. 1877, 2210. — (2) JB. f. 1876, 485. — (3) Ausbeute 4 bis 5 Proc. des Resorcins.

und bei 192⁰ unter Zersetzung in Kohlensäure und Resorcin schmilzt. — Die Flüssigkeit, aus welcher der Resorcendialdehyd durch Wasserdampf entfernt ist, giebt nach der Trennung von rothem amorphem Farbstoff (1) an Aether *Resorcylaldehyd* $C_6H_3(OH)_2COH$ ab, welchen man durch saures schwefligs. Natron oder Umkrystallisiren aus heifsem Benzol vom unveränderten Resorcin befreit (2). Er krystallisirt aus Wasser in gelblichen, bei 134 bis 135⁰ schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Die Substanz ist höchst unbeständig; durch wasserentziehende Mittel sowie bei längerem Liegen an der Luft wird sie in rothe amorphe Körper verwandelt. Die Oxydation zu einer entsprechenden Säure gelingt erst nach Einführung von Aethyl in die Hydroxylgruppen. *Diäthylresorcylaldehyd*, nach bekannten Methoden dargestellt, krystallisirt aus stark verdünntem Alkohol in atlasglänzenden, bei 71 bis 72⁰ schmelzenden Blättchen und ist leicht in Alkohol und Aether, sehr schwer selbst in heifsem Wasser löslich. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält man daraus *Diäthylresorcylsäure* $C_6H_3(OC_2H_5)_2CO_2H$, kleine, bei 99⁰ schmelzende Krystallnadeln, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wird. Das *Baryumsalz* und *Calciumsalz* sind schwer löslich und krystallisiren gut, das *Bleisalz* ist ein amorpher weifser, das *Kupfersalz* ein grünblauer, in Ammoniak leicht löslicher Niederschlag. *Acetoxycumarin (β-Acetumbelliferon)* :

$$C_{11}H_8O_4 = C_6H_3\begin{cases} OC_2H_3O \\ -O\text{———————} \\ CH{=}CH{-}CO \end{cases}$$

entsteht beim Erhitzen von Resorcylaldehyd mit Natriumacetat

(1) Dieser scheint ein Gemisch mehrerer Verbindungen zu sein. In Alkalien löst er sich mit weinrother, beim Erhitzen blauvioletter Farbe. Schweflige Säure entfärbt diese Lösung, an der Luft tritt wieder die ursprüngliche Farbe ein. Beim Schmelzen mit Kalihydrat werden die gefärbten harzigen Ausscheidungen sämmtlich in Resorcin zurückverwandelt. — (2) Ausbeute 23 Proc. des Resorcins.

(1 Thl.) und Essigsäureanhydrid (3 bis 5 Thl.). Es krystallisirt aus Wasser in grofsen schwachgelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 140°, ist unzersetzt destillirbar, selbst in heifsem Wasser nur wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung zeigt eine prachtvoll blaue Fluorescenz, giebt aber mit Eisenchlorid keinerlei Reaction. Die Bildung dieser Verbindung macht es sehr wahrscheinlich, dafs im Resorcylaldehyd wenigstens eines der Hydroxyle zur Aldehydgruppe die Orthostellung einnimmt. Von Alkalien und deren Carbonaten wird sie in der Kälte nicht angegriffen, beim Erwärmen löst sie sich; Aether entzieht nach dem Ansäuern eine Substanz, welche nach der Reinigung kleine weifse Nadeln darstellt, die sich schwer in Wasser lösen (die Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth) und bei 200° sich zersetzen ohne zu schmelzen : *Oxycumarin (β-Umbelliferon)*? Ob die beiden zuletzt beschriebenen Substanzen mit Umbelliferon resp. Acetumbelliferon (1) identisch sind, bleibt dahingestellt.

B. Rayman (2) erhielt durch Behandlung des von Ihm (3) dargestellten *Orthotolylchlorids* mit Bleinitrat nach dem Verfahren von Lauth und Grimaux (4) und Ausschütteln des Productes mit Aether *Orthotoluylaldehyd* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}\right.$. Derselbe ist eine gelbliche, stark lichtbrechende, bittermandelartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 200°. Mit Kaliumdisulfit giebt er eine krystallisirte Verbindung, bei der Oxydation Orthotoluylsäure. Durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser entsteht der entsprechende *Alkohol* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2OH\end{matrix}\right.$, welcher in Alkohol lösliche, in Wasser wenig lösliche Nadeln bildet, die bei 54° schmelzen und bei 210° sieden. Gleichzeitig entsteht ein dem Hydrobenzoïn analoger, bei 173° schmelzender Körper. — Das Orthotolyldichlorid liefert bei gleicher Behandlung eine Verbindung von den Eigenschaften des *Phtalaldehyds*.

(1) Hlasiwetz und Kachler, JB. f. 1871, 488. — (2) Bull. soc. chim. [2] 27, 498. — (3) JB. f. 1876, 391. — (4) JB. f. 1867, 692.

W. Knecht (1) hat die Dampfdichte des *Piperonals* gleich 5,181 und damit die Formel $C_8H_6O_3$ (2) bestätigt gefunden.

A. Baeyer und J. Hessert (3) verwenden zur Umwandlung des Phtalylchlorids in *Phtalaldehyd* statt Zink und Salzsäure wie Kolbe und Wischin (4), Jodwasserstoff, welchen Sie in Gasform über eine Lösung von Phtalylchlorid (10 Thl.) und gelbem Phosphor (3 Thl.) in Schwefelkohlenstoff leiten. Bei weiterer Untersuchung fand Hessert (5) diese Methode zur Darstellung gröſserer Quantitäten minder geeignet, als die Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine *ätherische* Lösung von Phtalylchlorid (6). Der reine Phtalaldehyd schmilzt bei 73°. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und rothem Phosphor auf 180 bis 200° geht er glatt in ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen über, welches zwischen 112 und 120° siedet und eine mittlere Zusammensetzung zwischen Toluol und Xylol besizt. Durch übermangans. Kali wird er in alkalischer Lösung sehr leicht zu Phtalsäure oxydirt. Alkalien und kohlens. Alkalien führen ihn beim Kochen in *Phtalaldehydsäure* $C_8H_6O_3$ über, welche nach dem Erkalten beim Ansäuern als weiſses Pulver ausfällt. Sie ist in kaltem Wasser viel weniger löslich als der Aldehyd, leicht in Alkohol und Aether. Bei 118° schmilzt sie unter Abgabe von 1 Mol. H_2O und Rückverwandlung in

(1) Ber. 1877, 1274 (Corresp.). — (2) Fittig, JB. f. 1870, 722. — (3) Ber. 1877, 123. — (4) JB. f. 1866, 418. — (5) Ber. 1877, 1445. — (6) Zink wird mit einer Lösung von Phtalylchlorid (8 bis 10 g) in Aether (400 ccm) übergossen und allmählich verdünnte Salzsäure zugesetzt. Anfangs muſs man kühlen, später verläuft die Reaction langsamer und man kann stärkere Salzsäure anwenden. Das Zink muſs stets in die ätherische Lösung hineinragen, resp. die entstandene Chlorzinklösung von Zeit zu Zeit entfernt werden. Nach etwa 12 Stunden wird die ätherische Lösung abdestillirt, der zurückbleibende Aldehyd mit Wasser digerirt, um unzersetztes Chlorid zu zerstören, dann überschüssiges kohlens. Ammoniak zugesetzt und nochmals mit Aether extrahirt. Der Aether hinterläſst beim Abdestilliren den Aldehyd als krystallinisch erstarrende Masse, welche durch Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser gereinigt wird. Aus 10 bis 12 g Chlorid erhält man 4 bis 5 g Aldehyd. Gröſsere Quantitäten vertheile man bei der Reduction auf mehrere Gefäſse.

Phtalaldehyd. Dieselbe Veränderung erleidet sie beim Kochen mit Wasser. Die Phtalaldehydsäure ist eine wohlcharakterisirte einbasische Säure. Sie röthet Lackmus stark und löst sich in kohlens. Alkalien unter Aufbrausen. Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, am leichtesten (ebenso auch in Alkohol) die der alkalischen Erden. Das *Silbersalz*, mit frisch gefälltem Silberoxyd dargestellt, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in kleinen Octaëdern; durch Erwärmen wird die Lösung zersetzt. Das Bleisalz wird von Wasser zersetzt. Die Constitution der Phtalaldehydsäure, welche sich vom Phtalaldehyd durch Addition von 1 Mol. H_2O ableitet, bleibt noch festzustellen. — Natriumamalgam reducirt den Phtalaldehyd in wässeriger und alkoholischer Lösung, doch hört die Einwirkung in der Folge der Bildung von phtalaldehyds. Natron bald auf, wenn die Flüssigkeit nicht beständig sauer erhalten wird. In letzterem Falle verläuft die Reaction so lebhaft, dafs Kühlung nöthig wird. Nach ihrer Beendigung wird dem Reactionsproducte durch Aether ein Körper von der Formel $C_{16}H_{18}O_4$ entzogen, welcher aus Alkohol in schönen weifsen bei 197° schmelzenden Nadeln krystallisirt, in Wasser und Alkohol löslich, in Aether schwer, in Chloroform nicht löslich ist. Gemäfs seinem Verhalten bei der Oxydation mit übermangans. Kali, wobei er neben Phtalsäure *Diphtalylsäure* (1) liefert, ist er als *Phtalylpinakon* $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH \\ CHOH\end{matrix}\begin{matrix}CH_2OH \\ -CHOH\end{matrix}>C_6H_4$ anzusehen. Die Ausbeute an Phtalylpinakon beträgt nur etwa 10 Proc. des angewendeten Phtalaldehyds; der gröfste Theil geht in eine in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser sehr leicht lösliche zähflüssige Masse über, die über Schwefelsäure allmählich fester, in gelinder Wärme hornartig wird. Durch wiederholtes Lösen in kochendem Wasser und Abkühlen der Lösung gereinigt entspricht sie der Formel eines *Aldehydalkohols der Phtalsäure* $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH \\ COH\end{matrix}$. Kaliumpermanganat oxydirt den Körper zu Phtalsäure. — Wässeriges Ammoniak löst den Phtal-

(1) Ador, JB. f. 1870, 702.

aldehyd allmählich zu phtalaldehyds. Ammoniak, alkoholisches und ätherisches Ammoniak, sowie alkoholisches Schwefelammonium wirken selbst bei 220° nicht darauf ein. Bei 240° entsteht mit letzterem Reagens ein neuer Körper, welcher in Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich ist und aus kochendem Eisessig in feinen Nadeln krystallisirt, die bei 260° noch nicht schmelzen. *Anilin* wirkt auf Phtalaldehyd erst oberhalb seines Siedepunktes ein, unter Bildung der Verbindung $C_6H_4<^{CH=NC_6H_5}_{COH}$. Man erhitzt die beiden Substanzen im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf 200 bis 220°, fällt dann die neue Verbindung mit verdünnter Salzsäure, wäscht mit Wasser und krystallisirt aus heißem Alkohol, wobei sie in schönen silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 160° erhalten wird. Sie löst sich sehr schwer in kochendem Wasser, schwer in Aether, leicht in Benzol und Chloroform. Durch Kochen mit concentrirten Alkalien oder Säuren wird sie wieder zerlegt.

A. Raab (1) stellte durch Behandlung einer alkoholischen, mit Salzsäuregas gesättigten Lösung von *Cuminaldehyd* mit Zink *Hydrocuminoïn* $C_{20}H_{26}O_2$ dar. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde es in kleinen weißen Nadeln erhalten, welche bei 135° schmolzen, sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser lösten. Durch Behandlung desselben mit Acetylchlorid entstand der *Essigäther* $C_{20}H_{24}(OC_2H_3O)_2$, kleine, bei 143 bis 144° schmelzende Nadeln; durch Erwärmen mit Phosphorchlorid *Hydrocuminoïnchlorid* $C_{20}H_{24}Cl_2$, welches aus kochendem Alkohol in zarten Nadeln vom Schmelzpunkt 184 bis 185° krystallisirt. Beim Erwärmen von Hydrocuminoïn mit Salpetersäure resultirte ein braunes Oel, das auf Zusatz mit Wasser erstarrte und dann beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 138° schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung des *Cuminoïns* $C_{20}H_{24}O_2$ (2) gab.

(1) Ber. 1877, 52. — (2) Die angeführte Analyse und Berechnung ist mit der des obigen Essigäthers identisch; eine Berichtigung fehlt.

Richard Meyer (1) hat das Verhalten des *Cuminols* gegen Kaliumhydroxyd studirt. Die von Kraut (2) beobachtete Entstehung des Cymols bei dieser Reaction war nicht mit der Identität der Cymole verschiedenen Ursprungs (3) und dem Nachweis des in diesen vorhandenen Normalpropyls in Uebereinstimmung zu bringen. Meyer hat nun erwiesen, daſs das von Kraut verwendete Cuminol offenbar unrein gewesen ist, da von Ihm verarbeitetes reines Cuminol bei der erwähnten Reaction ein Auftreten von Cymol nicht zeigte. Das verwendete Cuminol besaſs den corrigirten Siedepunkt 236,5° und wurde mit dem sechsfachen Gewichte concentrirter alkoholischer Kalilösung 11 bis 12 Stunden lang am Rückfluſskühler gekocht. Das Reactionsproduct konnte danach durch Eingieſsen in Wasser, mechanisches Trennen eines Harzes vom aufschwimmenden Oel und Destillation des letzteren gereinigt werden. Dieses bestand zum gröſsten Theil aus Cuminalkohol, während die wässerige Lösung Cuminsäure enthielt. Wurden nun die bei der Fractionirung des rohen Cuminalkohols gewonnenen öligen Producte vereinigt und mit dem fünffachen Gewichte von alkoholischem Kali 11 Stunden lang von neuem gekocht, so bestanden die später gewonnenen Destillationsproducte wieder zum gröſsten Theil aus Cuminalkohol, während in der wässerigen Waschflüssigkeit nur wenig Cuminsäure sich vorfand. — Ebenso wie das alkoholische, so wirkt auch schmelzendes Kali nach Meyer auf Cuminol nicht unter Bildung von Cymol, sondern in diesem Falle wird ein fast ausschlieſslich aus unangegriffenem Cuminol bestehendes Destillat erhalten. — Läſst man endlich alkoholisches Kali bei gewöhnlicher Temperatur auf Cuminol einwirken, so wird neben unveränderten Antheilen des letzteren gleichfalls nur Cuminalkohol und Cuminsäure gewonnen.

(1) Ber. 1877, 149. — (2) JB. f. 1854, 586. — (3) Fittica, JB. f. 1873, 361; Beilstein und Kupfer, daselbst, 364; Wright, daselbst, 365; Landolph, daselbst, 367; Oppenheim, daselbst.

Ketone.

A. Friedel, J. Crafts und E. Ador (1) entdeckten, wie schon auf S. 320 erwähnt ist, in der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Gemische von Säurechloriden und aromatischen Kohlenwasserstoffen eine neue Methode zur *Synthese von Ketonen*. So entsteht z. B. aus Benzoylchlorid und Benzol *Benzophenon* :

$$C_6H_5 . COCl + C_6H_6 = C_6H_5 . CO . C_6H_5 + HCl.$$

Sie haben nun gefunden, dafs Benzophenon auch durch Einwirkung von Chloraluminium auf eine Lösung von Chlorkohlenoxyd in Benzol (2) erhalten wird. Die Reaction verläuft in zwei Phasen, indem zuerst *Benzoylchlorid* nach der Gleichung :

$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5 . COCl + HCl$$

entsteht, welches dann nach der obigen Gleichung auf weiteres Benzol einwirkt. Das Benzoylchlorid läfst sich durch die Bildung von Benzoësäure auf Wasserzusatz nachweisen, wenn man die Reaction rechtzeitig unterbricht, doch besteht das Hauptproduct immer aus dem Keton. Es ist damit zugleich eine neue Methode zur *Synthese von Säuren* (wenngleich nicht zur vortheilhaften Darstellung) gegeben. E. Ador und J. Crafts (3) erhielten durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Toluol bei Gegenwart von Chloraluminium in analoger Weise ein *Ditolylketon* $CH_3 . C_6H_4 . CO . C_6H_4 . CH_3$, welches Sie für identisch mit dem von Weiler (4), Fischer (5) und Hepp (6) halten. Es erstarrt bei 92° und siedet bei 333 bis 333,5° (uncorr.). Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig lieferte es *Toluylbenzoësäure* $CH_3 . C_6H_4 . CO . C_6H_4 . COOH$ vom Schmelzpunkt 228°, welche unzersetzt sublimirt und eine *Dicarbonsäure*,

(1) Compt. rend. **85**, 672; N. Arch. ph. nat. **60**, 351; Ber. 1877, 1854. — (2) Der Gefrierpunkt des Benzols erniedrigt sich durch Absorption von $COCl_2$, so dafs es nach einiger Zeit selbst bei — 18° nicht mehr krystallisirt. Die Absorption des Chlorkohlenoxyds durch Benzol hat also bei niederer Temperatur keine Grenze, das Gas condensirt sich vollkommen. Eine solche Lösung eignet sich sehr zur Darstellung von *flüssigem Chlorkohlenoxyd*. — (3) Compt. rend. **85**, 1163; N. Arch. ph. nat. **60**, 503; Ber. 1877, 2173. — (4) JB. f. 1874, 427. — (5) Daselbst, 432. — (6) Daselbst, 434.

welche oberhalb 300° schmolz und sublimirte und ein *Silbersalz* $(C_6H_4.COOAg)_2CO$ gab. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam wurden bei 61 bis 61,5° schmelzende, in Alkohol sehr lösliche Nadeln erhalten. — Unterbricht man die Reaction bevor sie zur ausschliefslichen Bildung des Ketons führt, durch Wasserzusatz, so lassen sich kleine Mengen von *Paratoluylsäure* nachweisen.

Flawitzky (1) erhielt aus *Isopropyläthylglycol* durch Wasserabspaltung mittelst Chlorzink und Phosphorsäureanhydrid *Valeral* und *Methylisopropylketon.* Das trimethylirte Aethylglycol (Siedep. 178 bis 179°) liefert eben so behandelt Methylisopropylketon und wird durch Chromsäuremischung zu Aceton und Essigsäure oxydirt. Er meint, dafs alle primär-secundären Glycole durch Wasserverlust in Gemenge von Ketonen und Aldehyden umgewandelt werden. Flawitzky und Kriloff (1) fanden, dafs *Isopropylacetylen* (Siedepunkt 28 bis 29°) mit Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,65 Methylisopropylketon und hochsiedende Producte giebt. Bei der Oxydation zerfällt dieser Kohlenwasserstoff in Isobuttersäure, Aceton und Essigsäure.

O. Doebner (2) stellte Betrachtungen über die Synthese von *Oxyketonen* durch Einführung von Säureradicalen in Phenole an.

M. Hercz (3) hat das Verhalten einiger *Ketone (Dimethylketon, Methylpropylketon, Butyron, Capron* und *Palmiton)* zu verschiedenen *Oxydationsmitteln* (Kaliumdichromat und Schwefelsäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat in neutraler, saurer und alkalischer Lösung, Silberoxyd und Brom, Bleisuperoxyd und Salpetersäure) untersucht und aus den erhaltenen Resultaten, welche keinen Auszug gestatten, folgende Schlüsse gezogen: 1) Die Popoff'sche Regel (4) ist für die Ketone normaler Säuren in der Weise zutreffend, dafs das kohlenstoffärmere Radical mit der CO-Gruppe verbunden bleibt, indefs aus dem

(1) Ber. 1877, 2240 (Corresp.). — (2) Ber. 1877, 1968; vgl. Doebner und Stackmann, diesen Bericht S. 583. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 74, 237; Ann. Chem. 186, 257. — (4) JB. f. 1871, 525.

kohlenstoffreicheren die zweite Fettsäure hervorgeht. 2) Gleichgültig, welches Oxydationsmittel verwendet wird und in welchem Verhältnifs zum Keton, so tritt stets eine weitere Oxydation der primären Producte ein, so dafs sich, von den der Popoff'schen Regel gemäfs zu erwartenden Säuren angefangen, wahrscheinlich sämmtliche niedrigeren Fettsäuren bilden und als Endproduct Kohlensäure. 3) Die Oxydation erfolgt um so schwieriger und unvollständiger, je kohlenstoffreicher das Keton ist. — Entgegenstehenden Angaben gegenüber hebt Hercz noch hervor, dafs beim Zusammenkommen von fettsauren Salzen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure die Oxydation der Fettsäure sofort beginnt.

J. R. Crow (1) erhielt durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische, über Wasser geschichtete Lösung von *Allylaceton* den *Alkohol* $C_6H_{12}O$. Derselbe siedet bei 138 bis 139° und hat das spec. Gew. 1,842 bei 16,2°. Der *Essigäther* siedet bei 147 bis 149°. Mit Brom entsteht eine dicke unkrystallisirbare Masse von der Zusammensetzung $C_6H_{12}Br_2O$.

A. Étard (2) erhielt, wie aus Hexan die Verbindung $C_6H_{11}ClO$ (3), so auch aus dem *Pentan* des Petroleums durch Einwirkung von *Chromylchlorid* eine Verbindung C_5H_9ClO, welche als ein gechlortes Aceton (Étard nennt dieselbe *Monochlorbutylaceton*) angesehen werden kann. Wie es scheint, entsteht *derselbe* Körper aus dem aus Amylalkohol dargestellten Amylchlorid und die Reaction ist mit letzterem bequemer auszuführen. Man giefst das Chromylchlorid langsam und unter Kühlung in das überschüssige Amylchlorid, schüttet das Product in 4 Volume Wasser und trennt in dem abgeschiedenen Oel das Amylchlorid durch Destillation vom Monochlorbutylaceton. Das letztere ist eine bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack, sein Dampf ist augenreizend. Es siedet unter partieller Zersetzung oberhalb 120°.

(1) Chem. News **36**, 264; Ber. 1877, 2242 (Corresp.). — (2) Compt. rend. **84**, 951. — (3) Dieser Bericht S. 326.

Es ist in Wasser und Kali unlöslich, reducirt ammoniakalische Silberlösung, verbindet sich aber nicht mit Disulfiten. Aus Heptan entsteht auf gleiche Art $C_7H_{13}ClO$.

M. Hercz (1) erhielt durch Einwirkung von *Brom* auf geschmolzenes *Palmiton* ein gelbliches Oel, das nach der Reinigung in einer Kältemischung erstarrte und bei 5,5° wieder schmolz. Die Analyse liefs die Wahl zwischen der Formel $C_{31}H_{59}Br_3O$ (Tribrompalmiton) und $C_{31}H_{61}Br_3O$ (Dibrompalmitonhydrobromid). Hercz hält die letztere Formel für wahrscheinlicher, weil Er unter gleichen Bedingungen einen bei 55° schmelzenden, aus Aether in weifsen Blättchen krystallisirenden Körper erhielt, welcher nach seinem Bromgehalt Dibrompalmiton zu sein scheint.

H. Hunnius (2) beschrieb einige *Derivate des Acetophenons*. Durch Zutropfen von 1 Mol. Brom zu einer Lösung von 1 Mol. Acetophenon in Schwefelkohlenstoff erhielt Er statt des erwarteten, im Benzolkern bromirten Körpers *Acetophenonbromür* $C_6H_5CO.CH_2Br$. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich, unlöslich aber selbst in siedendem Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in grofsen farblosen rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 50°. Sein Dampf reizt auf's heftigste zu Thränen. Nach diesen Eigenschaften ist es mit Emmerling und Engler's (3) Acetobromphenon von der vermeintlichen Formel $C_6H_4Br.CO.CH_3$ identisch. Dafs seine Constitution die oben angegebene ist, folgt aus der Oxydation durch Permanganatlösung zu Benzoësäure. *Nitroacetophenonbromür* $C_6H_4NO_2.CO.CH_2Br$ entsteht bei langsamem Eintragen von Acetophenonbromür in rauchende Salpetersäure unter Abkühlung. Durch Wasser abgeschieden, mit kohlens. Natron gewaschen und aus verdünntem Alkohol krystallisirt bildet dasselbe kleine Nadeln, die bei 96° schmelzen und in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff

(1) In der S. 626 angeführten Abhandlung. — (2) Ber. 1877, 2006. — (3) JB. f. 1871, 584.

sich lösen, sehr wenig in Aether, nicht in Wasser. Bei der Oxydation liefert es *Metanitrobenzoësäure*, bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure *Amidoacetophenon*, dessen *salzs. Salz* $C_6H_4NH_2.CO.CH_3$, HCl grofse leicht lösliche farblose Nadeln bildet, die sich durch Einwirkung von Luft und Licht bräunen. Durch Behandlung des Acetophenonbromürs mit essigs. Kali und Alkohol, resp. benzoës. Silber und Toluol erhielt Hunnius die Verbindungen $C_6H_5.CO.CH_2.O.C_2H_3O$ und $C_6H_5.CO.CH_2.O.C_7H_5O$ mit allen von Zincke und Hunäus (1) beschriebenen Eigenschaften (doch giebt Er den Schmelzpunkt des Essigäthers bei 40° an) und durch Erhitzen des Essigäthers mit kohlensaurer Natronlösung den *Acetophenonalkohol* $C_6H_5.CO.CH_2OH$ (1). *Acetophenondibromür* $C_6H_5.CO.CHBr_2$ wird bei Anwendung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Acetophenon erhalten. Es schmilzt bei 36°, ist fast in allen Lösungsmitteln löslich, in Wasser unlöslich und besitzt sehr grofses Krystallisationsvermögen. Kaliumpermanganat führt es in Benzoësäure über, Sodalösung wie es scheint in Benzoylameisensäure. Durch Alkohol und essigs. Kali wird ein Oel erhalten, das im Vacuum erstarrt und wohl den Aether $C_6H_5.CO.CH(C_2H_3O)_2$ darstellt.

K. Dyckerhoff (2) ergänzte Seine (3) früheren Mittheilungen über Derivate des *Monochloracetophenons*. Das *Sulfocyanat* $C_6H_5.CO.CH_2.SCN$ schmilzt bei 72 bis 73°. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure verwandelt es sich unter gleichzeitigem Auftreten eines starken Mercaptangeruches in eine isomere Verbindung, welche feine, in allen Lösungsmitteln schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 203 bis 204° bildet. Derselbe Körper entsteht auch durch Kochen des Sulfocyanats mit Salzsäure. Er löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Verdünnte Salpetersäure oxydirt das Sulfocyanat schnell zu Kohlensäure, Benzoësäure und Schwefelsäure. Phosphorchlorid führt das Chloracetophenon unter Salzsäureabspaltung in *α-β-Dichlorstyrol* $C_6H_5.CCl{=}CHCl$ über nach den Gleichungen :

(1) Dieser Bericht S. 539. — (2) Ber. 1877, 119, 531. — (3) JB. f. 1876, 498.

1. $C_6H_5 . CO . CH_2Cl + PCl_5 = C_6H_5 . CCl_2 . CH_2Cl + POCl_3$;

2. $C_6H_5 . CCl_2 . CH_2Cl = C_6H_5 . CCl{=}CHCl + HCl$.

Das α-β-Dichlorstyrol ist eine farblose ölige, bei 221° (uncorr.) siedende Flüssigkeit von angenehmem aber stechendem Geruch. Es absorbirt in der Kälte Chlor; beim Destilliren geht unter Salzsäureentwicklung *phenylirtes Perchloräthylen* über :

1. $C_6H_5 . CCl{=}CHCl + Cl_2 = C_6H_5 . CCl_2 . CHCl_2$;

2. $C_6H_5 . CCl_2 . CHCl_2 = C_6H_5 . CCl{=}CCl_2 + HCl$.

Alkoholisches Kali entzieht dem α-β-Dichlorstyrol aufser Salzsäure auch Chlor. Mit Brom erhält man eine in durchsichtigen Blättchen krystallisirende, sich langsam verflüssigende Substanz. — Wendet man bei der Darstellung des Chloracetophenons einen Ueberschufs von Chlor an, so wird wesentlich das Dichlorid $C_8H_6OCl_2$ erhalten, welches zwischen 250 und 255° destillirt. Bei noch weiterem Einleiten von Chlor entsteht eine schwarze dicke Schmiere, aus welcher durch Destillation nur etwas *Benzoylchlorid* und höher siedende chlorärmere Producte (1) gewonnen werden konnten.

W. Städel (2) empfiehlt bei der Darstellung von *Chloracetylbenzol*, nur so viel Chlor in den Dampf des siedenden Acetophenons einzuleiten, als sich aus einem dem Acetophenon gleichen Gewicht Braunstein entwickeln läfst, dann zu destilliren und das unter 200° Uebergehende auf's Neue derselben Behandlung zu unterwerfen. Das Rohproduct wird zweckmäfsiger als durch Destillation durch Auskrystallisiren in einer Kältemischung und Absaugen des bei gewöhnlicher Temperatur wieder Flüssigwerdenden gereinigt. Im reinen Zustande ist es farblos, am Lichte unveränderlich, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 58 bis 59° und siedet unzersetzt bei 244 bis 245° (uncorr.). Es riecht angenehm aromatisch, doch reizt der Dampf zu Thränen. Sowohl

(1) Anscheinend von der Formel $C_{16}H_{11}O_2Cl$. Wie dasselbe (wie Dyckerhoff meint) durch HCl-Abspaltung aus 2 $C_6H_5 . CO . CH_2Cl$ entstehen soll, ist Ref. unverständlich. — (2) Ber. 1877, 1830.

aus der Schmelze als aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in grofsen wohlausgebildeten Krystallen. An Krystallen der letzteren Art fand P. Friedländer das System rhombisch. a : b : c = 0,9957 : 1 : 0,2135. Beobachtete Formen a = (100) ∞P̄∞, p = (110) ∞P, q = (101) P̄∞, r = (021) 2P̆∞ (1). Tafelartige Ausbildung nach a. Winkel p : p = 89°46′, q : q = 24°12′. Optische Achsenebene (010) ∞P̆∞, Achse a erste Mittellinie; Winkel der Achsen in Oel ungefähr 74°. — Für die mit dem Indol isomere Substanz, welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetylbenzol entsteht (2) und welche Städel *Isoindol* nennt, können bei der Annahme einfacher Molekulargröfse die Formeln :

I.	II.	III.
C_6H_5-C≡C-NH_2;	C_6H_5-C<(CH, NH) ;	C_6H_5-C<(CH_2, N)

aufgestellt werden. Städel giebt der letzten den Vorzug wegen der Beständigkeit des Isoindols gegen Essigsäure bei 150°, Essigsäureanhydrid bei 130 bis 140°, Acetylchlorid bei 120°, Aethyljodid bei 100°, ferner (was gegen doppelte Kohlenstoffbindung spricht) gegen rauchende Bromwasserstoffsäure bei 130 bis 140°, gegen schmelzendes Kalihydrat und schwach glühenden Aetzkalk.

H. Hübner und H. Buchka (3) haben gefunden, dafs Acetophenon bei sehr langsamer Nitrirung und starker Abkühlung nur schön krystallisirtes, bei 80 bis 81° schmelzendes farbloses, mit Wasserdämpfen flüchtiges *Mononitroacetophenon* (C_6H_4 . $NO_{2[3]}$)CO . CH_3 giebt. Durch Zinn und Salzsäure entsteht daraus *Amidoacetophenon*, dessen *Chlorid* (C_6H_4 . NH_3Cl) . CO . CH_3 sehr zerfliefslich ist. Das *Nitrat* bildet sehr lösliche kleine Krystalle. Das *Sulfat* ist gleichfalls äufserst löslich. Bei der Oxydation des Nitroacetophenons entsteht *Metanitrobenzoësäure*. Wird Aceto-

(1) Die Lage der Flächen q und r in der beigegebenen Zeichnung entspricht ihren krystallographischen Zeichen nicht. — (2) JB. f. 1876, 497. — (3) Ber. 1877, 1714.

phenon nicht bei sehr starker Kühlung nitrirt, so bildet sich noch ein zweites syrupöses Product, welches bei der Oxydation neben Metanitrobenzoësäure etwas Paranitrobenzoësäure (?) giebt.

W. Heintz (1) erhielt *Phoron* (2), als Er *Nitrosotriacetonamin* (3) mit Kali erwärmte. Die Reaction geht unter Stickstoffentwicklung vor sich und wird zweckmäfsig anfangs auf dem Wasserbade, später durch Kochen am Rückflufskühler vollzogen. Man zieht das gebildete Phoron durch Aether aus und reinigt es mittelst Destillation. Diese Beobachtung macht nach Heintz die von Claisen (4) gegebene Formel des Phorons $[(CH_3)_2=C=CH-CO-CH=C=(CH_3)_2]$ wahrscheinlich.

Benzophonon (rhombisches) wird nach H. Prätorius (5) von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 fast nicht und auch von rauchender kalter Säure nur sehr unvollständig nitrirt, fast vollständig dagegen durch ½ bis 1½ stündiges Erwärmen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 bis 1,54 auf 60°. Durch Umkrystallisiren des durch Wasser ausgefällten und gewaschenen Productes aus Eisessig werden zuerst bei 189 bis 190° schmelzende Nadeln, dann (in reichlicherer Menge) Blättchen erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus Benzol oder Toluol grofse, bei 148° bis 149° schmelzende Tafeln bilden. Beide besitzen die Formel des *Dinitrobenzophenons*. Aus der Toluolmutterlauge schieden sich aufserdem kleine Prismen aus, welche ungleichmäfsig bei 118 bis 120° schmolzen, aber noch nicht analysirt wurden (Doer's (6) Dinitrobenzophenon?). Die beiden obigen Producte wurden auch erhalten, als eine bei 127 bis 129° schmelzende [vgl. (6)], durch Nitriren von Benzophenon und Krystallisiren aus Alkohol dargestellte Substanz aus Eisessig umkrystallisirt wurde, und sie entstehen auch leicht, wenn man *Benzhydrol* nach dem Verfahren von Linnemann (7) nitrirt. Die

(1) Ann. Chem. 187, 250. — (2) JB. f. 1876, 499. — (3) Dieser JB. S. 444. — (4) In der JB. f. 1876, 499 erwähnten Abhandlung. — (5) Ber. 1877, 1835. — (6) JB. f. 1872, 468. — (7) JB. f. 1865, 552.

bei 189 bis 190° schmelzenden Nadeln wurden auch aus *Diphenylmethan* gewonnen.

M. Pauly (1) untersuchte die Einwirkung von *Aminen* auf *Benzophenon* und *Aceton*. Anilin wirkt auf Benzophenon nicht ein, dagegen auf Benzophenonchlorid (2) unter ziemlich heftiger Reaction. Trägt man unter Abkühlung 1 Mol. Benzophenonchlorid in 4 Mol. Anilin, so erstarrt die Mischung krystallinisch; beim Behandeln der Masse mit Wasser und Aether nimmt die letztere die neu entstandene Verbindung, das *Diphenylmethylenanilin* auf, während das Wasser salzs. Anilin löst. Die neue Base $C_{19}H_{15}N$ $= (C_6H_5)_2C{=}NC_6H_5$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in citronengelben, fast quadratischen Blättchen, aus Aether in schön ausgebildeten grofsen tafelförmigen Krystallen, welche nach A. Sauer dem rhombischen System angehören und eine Säule von 89°15′, die basische Endfläche und das Makropinakoïd zeigen; häufig sind Zwillinge, Zwillingsebene das Brachypinakoïd. Sie löst sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heifsem, sowie in Anilin, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt 109°, Siedepunkt über dem des Quecksilbers. Das Diphenylmethylenanilin bildet keine Salze, sondern wird durch Säuren unter Rückbildung von Benzophenon zersetzt:

$$C_{13}H_{10}N \,.\, C_6H_5 + HCl + H_2O = C_{13}H_{10}O + C_6H_5 \,.\, NH_2 \,.\, HCl$$

eben so durch Platinchlorid, aber nicht durch Wasser bei 180 bis 200°. *Monomethylanilin* vom Siedepunkt 184 bis 185° (3) verhielt sich gegen Benzophenonchlorid wie ein Gemisch von Anilin und Dimethylanilin, d. h. es gab dasselbe Diphenylmethylenanilin unter gleichzeitiger Bildung von Dimethylanilin:

$$C_{13}H_{10}Cl_2 + 3\,C_6H_5 \,.\, NH \,.\, CH_3$$
$$= C_{13}H_{10} \,.\, N \,.\, C_6H_5 + C_6H_5 \,.\, NH \,.\, CH_3 \,.\, HCl + C_6H_5 \,.\, N(CH_3)_2 \,.\, HCl.$$

(1) Ann. Chem. 187, 198. — (2) JB. f. 1872, 467. — (3) Pauly meint, A. W. Hofmann habe den Siedepunkt desselben zu hoch angegeben, weil Dimethylanilin bei 192° siede. Er hat jedoch die neueren Angaben von A. W. Hofmann übersehen (vgl. JB. f. 1874, 729), wonach das Monomethylanilin nur 1° niedriger siedet als das Diderivat.

Ebenso verhielt sich *Aethylanilin*. *Dimethylanilin* wirkt erst beim Erwärmen auf Benzophenonchlorid ein, das schliefsliche Product ist eine dunkelrothe syrupartige Flüssigkeit. Wird dieselbe mit Wasser und Aether behandelt, so erhält man aus der *ätherischen* Lösung Krystallkrusten, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol flache, concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 132° geben, die sich selbst in kochendem Alkohol und Aether schwer lösen. Ihre Formel ist $C_{21}H_{19}N$, die Structurformel entweder

$$C_6H_5N{<}\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}{>}C_{12}H_{10} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}{>}N.CH{=}C_{12}H_{10}.$$

Der Körper verbindet sich mit starken Säuren. Das *salzs. Salz* ist ein farbloses Oel, leichter in Alkohol als in Wasser löslich; ähnlich beschaffen sind das *schwefels.* und *salpeters. Salz*. Oxalsäure giebt keine Verbindung. Das *Platindoppelsalz* $(C_{21}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$ bildet flache gelbe Nadeln, welche sich schwer in heifsem Alkohol, noch schwerer in heifsem Wasser lösen. Die *wässerige* Lösung (s. oben) enthält aufser salzs. Dimethylanilin das Chlorid einer Base $C_{17}H_{24}N_2$, welche aus Alkohol in schönen breiten weifsen Blättchen krystallisirt. Das *salzs. Salz* bildet kleine weifse, leicht lösliche Säulen, das *Platindoppelsalz* $C_{17}H_{26}N_2PtCl_6$ ein schwerlösliches gelbes Pulver oder (aus der Mutterlauge) schöne orangegelbe Krystalle. — *Diphenylmethylentoluidin* $(C_6H_5)_2C{=}N.C_7H_7$ wird durch Einwirkung von Benzophenonchlorid (1 Mol.) auf festes Toluidin (3 Mol.) erhalten und bildet ein gelbes dickflüssiges Oel. In analoger Weise wird *Diphenylmethylennaphtylamin* $(C_6H_5)_2C{=}N.C_{10}H_7$ erhalten und der Reactionsmasse durch Auskochen mit Aether entzogen. Es krystallisirt aus Alkohol in goldglänzenden rhombischen Blättchen. — Alkoholisches Ammoniak wirkt auf Benzophenon selbst bei 180 bis 200° nicht ein, energisch dagegen, wie schon A. Behr (1) bemerkt, auf Benzophenonchlorid. Es entsteht hier-

(1) In der JB. f. 1870, 560 angeführten Abhandlung.

bei Benzophenon, Salmiak und vielleicht salzsaures Aethylamin, aber kein Ammoniakderivat des Benzophenons. Aetherisches Ammoniak wirkt bei 120 bis 130° nicht auf Benzophenonchlorid ein, eben so wenig (im Widerspruch mit A. Behr) trockenes Ammoniakgas. — Bei achttägigem Erhitzen von *Aceton* und *Anilin* auf 180 bis 200° bilden sich nur Spuren eines basischen Körpers (1). Dagegen wirkt Aceton (3 Mol.) auf *salzs. Anilin* (1 Mol.) schon in der Kälte. Löst man nach 3 tägigem Erhitzen auf 180° in Wasser und zieht mit Aether aus, so nimmt dieser ein Gemisch öliger Basen auf, welche sich durch Fractioniren nicht trennen lassen. Der am niedrigsten siedende Antheil (230 bis 235°) scheint wesentlich aus der Base $C_9H_{11}N$ von Engler und Heine (2) zu bestehen; er giebt nur syrupöse Salze.

P. Friedländer (3) fand die Krystallform des *Diphenylenketons* in Uebereinstimmung mit Reusch rhombisch. a : b : c = 0,5808 : 1 : 0,7778. Nach a mehr oder weniger tafelförmige Combinationen von a = (100) ∞P̄∞, p = (110) ∞P, b = (010) ∞P̆∞, d = (021) 2P̆∞, o = (122) P̆2. Winkel a : p = 30°9′, d : d = 114°36′. Keine deutliche Spaltbarkeit. Achsenebene (001) 0P. Achsenwinkel in Oel 2H = ungefähr 96° für Na-Gelb. Doppelbrechung positiv.

W. Thörner und Th. Zincke (4) veröffentlichten den Anfang einer Untersuchung über *Pinakone* und *Pinakoline*. Sie bestätigten die Beobachtung von Linnemann (5), daſs das *Benzpinakon*, welches Sie aus Benzophenon nach der Methode von Linnemann mit einer Ausbeute von 60 Proc. des Ketons darstellten, nachdem es einmal geschmolzen ist (Schmelzpunkt 185 bis 186°), flüssig bleibt; fanden aber, daſs diese Erscheinung nicht auf der Bildung einer isomeren Modification, sondern auf einer Spaltung des Benzpinakons in *Benzhydrol* und *Benzophenon* beruht :

(1) Vgl. Schiff, JB. f. 1864, 412. — (2) JB. f. 1873, 491. — (3) Zeitschr. Kryst. 1, 623. — (4) Ber. 1877, 1474. — (5) JB. f. 1865, 551.

$$C_{26}H_{22}O_2 = C_{13}H_{12}O + C_{13}H_{10}O.$$

Beide Spaltungsproducte krystallisiren in der angegebenen Reihenfolge entweder freiwillig bei längerem Stehen der geschmolzenen Masse, oder nach Berührung mit den betreffenden Substanzen heraus. Dieselbe Spaltung tritt beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung ein. Acetylchlorid oder Benzoylchlorid führen das Benzpinakon beim Erwärmen in *Benzpinakolin* $C_{26}H_{20}O$ über; eben so concentrirte Jodwasserstoffsäure bei 170 bis 180°, concentrirte Salzsäure bei 200° und (wenigstens partiell) verdünnte Schwefelsäure (1 : 2) bei 180 bis 200°. Auch Eisessig wirkt bei derselben Temperatur wasserentziehend, eben so Phosphorchlorid, aber nicht Essigsäureanhydrid. Das Benzpinakolin ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, etwas leichter in heifsem; beim Erkalten der Lösung krystallisirt es in feinen glänzenden, oft sternförmig gruppirten Nädelchen, welche bei 178 bis 179° schmelzen und amorph erstarren. In Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, weniger in Aether, kaum in Ligroïn. Gleiche Löslichkeitsverhältnisse zeigt das *Tolylphenylpinakon* $C_{28}H_{26}O_2$, doch scheidet es sich aus der alkoholischen Lösung oft erst nach starkem Concentriren aus und bildet undeutliche mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 164 bis 165°. Analog dem Benzpinakon zerfällt es beim Erhitzen sowie durch alkoholisches Kali in *Tolylphenylketon* und *Tolylphenylhydrol* :

$$C_{28}H_{26}O_2 = C_{14}H_{12}O + C_{14}H_{14}O.$$

Das letztere wurde bisher nur flüssig erhalten. Bei der Oxydation liefert es Tolylphenylketon. Wie das Benzpinakon wird auch das Tolylphenylpinakon durch alle zur Aetherbildung geeigneten Reagentien (auch Chlorzink) in das Pinakolin und zwar meistens in die beständigere β-Modification (1) übergeführt. Die α-Modification erhält man am leichtesten durch Stehen einer mit etwas Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung des Pinakons bei gewöhnlicher Temperatur.

(1) Thörner, JB. f. 1876, 499.

Campher und Verwandtes.

Mischt man nach C. T. Kingzett und H. W. Hake (1) die tief rothe Lösung von *Campher* in concentrirter Schwefelsäure mit Rohrzuckersyrup, so entsteht eine feste rosenfarbene Paste. Wasser zerstört die Farbe und fällt einen fast farblosen, in Aether löslichen Niederschlag. Derselbe giebt mit Schwefelsäure die Farbenreaction ohne Zusatz von Zucker und selbst durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure läfst sich darin kein Zucker nachweisen.

J. de Montgolfier (2) hat Seine (3) Versuche über die verschiedenen *Borneole* weiter geführt und ist zu folgenden Resultaten gekommen. Das aus Campher mittelst Natrium oder alkoholischer Kalilauge bereitete Borneol besteht aus einem Gemenge eines rechts- und eines linksdrehenden Borneols, welche sich durch Fractioniren trennen lassen. Das linksdrehende (welches, obwohl wahrscheinlich noch etwas rechtsdrehendes enthaltend, bei verschiedenen Darstellungen die Drehungen — 21° bis — 24° besafs) wird durch Erhitzen für sich auf 350° oder mit Stearinsäure, Benzoësäure und Essigsäure in rechtsdrehendes verwandelt, so dafs Gemische beider um so stärker rechtsdrehend werden, je länger man sie diesen Einwirkungen aussetzt. Bei Anwendung von Stearinsäure erhällt man schliefslich in allen Fällen rechtsdrehendes Borneol von dem Rotationsvermögen $[\alpha]_D = + 37^0$ (d. h. dem des natürlichen Borneols, welches Montgolfier neu bestimmte); bei Anwendung von Benzoësäure oder Essigsäure resp. Essigsäureanhydrid erreicht die Rechtsdrehung diese Höhe nicht und es bildet sich gleichzeitig festes Camphen und Tereben. Das linksdrehende Borneol giebt bei der Oxydation den ursprünglichen rechtsdrehenden (+ 41°) Campher.

J. de Montgolfier (4) erhielt durch Einwirkung von Natrium auf geschmolzenes $C_{10}H_{16}Cl_2$, welches nach Ihm das

(1) Chem. News 35, 37. — (2) Compt. rend. 84, 445; Ber. 1877, 728 (Corresp.). — (2) JB. f. 1876, 503. — (3) Compt. rend. 85, 286.

Product der Reaction zwischen Campher und Phosphorchlorid ist, ein festes Camphen $C_{10}H_{16}$:

$$C_{10}H_{16}Cl_2 + Na_2 = 2\,NaCl + C_{10}H_{16}.$$

Dasselbe unterscheidet sich von den bekannten Camphenen durch seinen Schmelzpunkt (57 bis 59°) und seine Rotationskraft : $(\alpha)_D = + 44^{0}20'$. Es verbindet sich mit Salzsäure zu einem krystallisirten, bei 147° (in Chlorwasserstoff) schmelzenden *Chlorhydrat*, welches mit alkoholischem Kali das Camphen regenerirt. Das Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$, welches aus $C_{10}H_{16}Cl_2$ leicht durch Verlust von HCl entsteht, dreht links $(\alpha)_D = - 4^{0}$ und liefert mit Natrium ein stark cymolhaltiges Camphen. Das Aetherpen von V. Meyer und Spitzer ist wahrscheinlich damit identisch (1).

P. Perrenoud (2) hat eine neue Untersuchung des von Gerhardt (3) erhaltenen *Metanetholcamphers* begonnen. Die vortheilhafteste Darstellungsmethode ist folgende. Eine innige Mischung von Anethol (210 g) und Chlorzink (750 g) wird in einer kupfernen Retorte erhitzt und sobald in den Vorlagen weiſse Dämpfe auftreten (nach einigen Minuten) mit dem Einleiten von überhitztem Wasserdampf begonnen. Man setzt die Operation fort, bis auf die obige Menge etwa 2 l Wasser verdampft sind. Mit den Wasserdämpfen verdichtet sich der Metanetholcampher als dunkle krystallinische Masse, welche von Wasser befreit, mit ätherhaltigem Alkohol gewaschen und aus heiſsem Eisessig oder Aether umkrystallisirt wird. Man erhält zwischen 5,5 und 10 Proc. des angewendeten Anethols an Product. Der reine Campher $C_{10}H_{12}O$ stellt dünne seideglänzende, asbestartig verfilzte oder zu groſsen Büschen gruppirte Nadeln dar, welche im polarisirten Licht prächtiges Farbenspiel zeigen. Er schmilzt bei 132°, siedet über 300° unter partieller Zersetzung, sublimirt aber schon bei 115 bis 120°. Mit Wasserdämpfen von 100° ist er *nicht* flüchtig. Er löst sich sehr leicht in siedendem Eisessig, schwieriger in heiſsem Aether oder Alkohol, gut in Chloroform,

(1) Dieser Bericht S. 379. — (2) Ann. Chem. 187, 63. — (3) J. pr. Chem. [1] 36, 278.

Schwefelkohlenstoff, Benzol und concentrirter Schwefelsäure, wenig in kaltem Aether, noch weniger in kaltem Alkohol, nicht in Wasser und Natronlauge. Der Metanetholcampher ist ziemlich reactionsfähig. Genauer untersucht wurde bisher die *Metanetholcamphersulfosäure*, welche entsteht, wenn die Lösung des Camphers in 4 bis 6 Thl. kalter concentrirter Schwefelsäure einige Stunden stehen bleibt. Das aus der verdünnten Lösung dargestellte und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte *Calciumsalz* bildet grofse fettglänzende rechteckige Tafeln mit oft abgerundeten Kanten. Sie enthalten viel (? *S.*) Krystallwasser, das sie an der Luft unter Verwitterung verlieren; bei 120 bis 130° hat das Salz die Zusammensetzung $(C_{10}H_{11}OSO_3)_2Ca + H_2O$, bei höherer zersetzt es sich. Es ist in Wasser und wässerigem Alkohol leicht löslich, etwas schwerer in absolutem. Das *Baryumsalz* krystallisirt in dicken, millimeterlangen, concentrisch gruppirten, sehr glänzenden und luftbeständigen Säulen. Bei 120° getrocknet entspricht es der Formel $(C_{10}H_{11}OSO_3)_2Ba + H_2O$ (1). Es ist in absolutem Alkohol sehr wenig, etwas mehr in gewöhnlichem, gut in Wasser löslich. Aus dem *Natriumsalz* (nadelartige Krystalle) wurde durch Phosphorchlorid das *Metanetholcamphersulfosäurechlorid* $C_{10}H_{11}O . SO_2Cl$ in dicken säulenförmigen Krystallen erhalten, welche sich in Aether, Eisessig und Chloroform lösen und (aus verschiedenen Fractionen des Calciumsalzes dargestellt) den constanten Schmelzpunkt 182 bis 183° besitzen.

J. de Montgolfier (2) hat den *Patchoulicampher* genauer studirt. Er krystallisirt in hexagonalen Prismen mit Pyramiden und besitzt im festen Zustande kein Rotationsvermögen, geschmolzen (Schmelzpunkt 59°) die Linksdrehung $[\alpha]_D = - 118°$. In alkoholischer Lösung nimmt die drehende Kraft mit der Verdünnung ab, es ist $[\alpha]_D = - 124{,}5° + 21e$ (e = Gewicht des

(1) Abgeleitet aus der Baryumbestimmung, welche (im Mittel 22,94 Proc.) besser mit der Formel des *wasserfreien* Salzes (berechnet 23,18) als mit der obigen (berechnet 22,49) übereinstimmt. Direct ist das Wasser *nicht* bestimmt. *S.* — (2) Ber. 1877, 234 (Corresp.).

Lösungsmittels in 1 ccm Lösung). Die Formel des Patchoulicamphers ist $C_{15}H_{26}O$. Salzsäuregas, siedende Essigsäure oder Essigsäureanhydrid spalten ihn leicht in Wasser und einen flüssigen Kohlenwasserstoff, das *Patchoulin* $C_{15}H_{24}$. Dasselbe hat bei 0° das spec. Gew. 0,946, bei 13,5° 0,937, dreht links $[\alpha]_D = -42°10'$ und siedet bei 252 bis 255° unter geringer Zersetzung. Es verbindet sich nicht mit Salzsäure; wässerige Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure lösen es nicht, erzeugen jedoch damit eine rothe charakteristische Färbung.

V. v. Zepharovich (1) hat eine Anzahl der von Wreden (2) dargestellten *Campherderivate krystallographisch* untersucht. 1. *Camphersäureanhydrid*, aus Aceton krystallisirt. System rhombisch, a : b : c = 0,9973 : 1 : 1,7170. Beobachtet a = (100) $\infty \bar{P} \infty$, c = (001) 0P, q = (011) $\breve{P}\infty$, r = (101) $\bar{P}\infty$ und ϱ = (102) $^1/_2 \bar{P}\infty$. Tafelförmig nach a. Winkel r : c = 59°51', q : c = 59°47°, also fast gleich. Optische Achsenebene parallel a. Die spitze negative Bissectrix hat die Richtung der Verticalachse. Winkel der optischen Achsen in Luft für blau 30°20', für roth 31°20'. — 2. *Camphersäure*. System monoklin, a : b : c = 0,6527 : 1 : 0,5475. β = Achsenwinkel a/c = 69°6$^1/_2$'. Beobachtete Formen c = (001) 0P, b = (010) $\infty P\infty$, p = (110) ∞P, o = ($\bar{1}$11) P. Mitunter in Zwillingen, Zwillingsachse die Kante cp, Zusammensetzungsfläche p. Genaue Messungen sind wegen der Flächenkrümmungen nicht möglich. Im Mittel ist p : c = 72°16', o : b = 64°3', o : c = 53°10'. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach o und (101) $P\infty$, vollkommen nach b. Optische Achsenebene senkrecht zu b, erste Mittellinie in der Symmetrieebene mit c 64° im stumpfen Achsenwinkel a/c. Achsenwinkel in Oel 70°33', $\varrho < v$. — 3. *Oxycamphoronsäure*. Dimorph. Beide Formen stehen sich in den Winkeln und im Habitus sehr nahe, differiren jedoch in Spaltbarkeit und optischen Eigenschaften. *Erste Form*. (Zusammen mit der zweiten im

(1) Wien. Acad. Ber. **72** (1. Abth.), 1876, S. 7; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **1**, 220. — (2) JB. f. 1871, 639.

Winter erhalten und schon von Ditscheiner (1) beschrieben.) System monoklin; a : b : c = 0,7471 : 1 : 0,4904, β = 86°50′ oder bei analoger Stellung mit der zweiten Form a : b : c = 0,7828 : 1 : 0,6864, β = 72°21′. Spaltbarkeit vollkommen nach (001) 0P und (100) ∞P∞. Optische Achsenebene die Symmetrieebene, erste Mittellinie mit c 28° im stumpfen Winkel a/c Achsenwinkel in Oel 88°34′, $\rho < v$. *Zweite Form* (für sich allein im Sommer erhalten). Monoklin. a : b : c = 0,7725 : 1 : 0,6406, β = 72°21′. Beobachtete Formen : (001) 0P, (100) ∞P∞, (010) ∞P∞, (011) P∞, ($\bar{1}$01) P∞, (110) ∞P, (120) ∞P2, ($\bar{1}$11) P. Nach der Symmetrieachse hemimorph, (120) nur auf einer Seite. Spaltbarkeit vollkommen nach (100), weniger gut nach (010). Optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene, Achse b erste Mittellinie. Zweite Mittellinie mit c 37° im spitzen Achsenwinkel. Achsenwinkel in Oel 85°7′, $\rho < v$. — 4. *Indifferente Verbindung* $C_9H_{12}O_2$ (2). System monoklin. a : b = 0,6835 : 1. Beobachtete Flächen a = (100) ∞P∞, b = (010) ∞P∞, r = ($\bar{1}$01) P∞, π = (120) ∞P2. Winkel π : b = 40°37′, π : r = 70°7′. Häufig sind Berührungs- oder Durchwachsungszwillinge, bei welchen die Normale der Fläche a Zwillingsachse ist. Ziemlich gute Spaltbarkeit nach r; Lamellen nach r zeigen im Polarisationsapparat kein Achsenbild. — 5. *Hydrooxycamphoronsäure* $C_9H_{14}O_6$ (3). System triklin. a : b : c = 0,6619 : 1 : 0,6975. Winkel der Achsen im vorderen oberen rechten Octanten α (c/b) = 85°9′, β (a/c) = 107°52′, γ (a/b) = 90°54′. Beobachtete Flächen a = (100) ∞P$\bar{\infty}$, q = (011) P′∞, q′ = (0$\bar{1}$1) ′P$\breve{\infty}$, ′o = ($\bar{1}\bar{1}$1) ′P, ′e = ($\bar{1}$22) ′P$\breve{2}$, ′e′ = ($\bar{1}\bar{2}$2) P,$\breve{2}$, i = (148) ½P′$\breve{4}$. Winkel q′ : a = 75°25′, q : a = 74°57′, q : q′ = 67°6′, q′ : l′ = 49°34′, q′ : ′e = 73°50′. Spaltbar nach q′, l′ (1$\bar{4}$0), ′e und a. Optische Achsenebene nahezu senkrecht zur Kante q′/l′; die erste Mittellinie in linken oberen Octanten zur Normalen auf q′ 24° nach vorn geneigt. Achsen-

(1) JB. f. 1871, 647. — (2) JB. f. 1873, 684. — (3) JB. f. 1874, 539.

winkel in Oel 75°. — 6. *Pimelinsäure* (1). System triklin. a : b : c = 0,4971 : 1 : 0,5992. Im ersten Octanten (vorne oben rechts) ist : α = 81°50′, β = 100°2′, γ = 85°6′. Beobachtete Formen : a = (100) ∞P$\bar{\infty}$, b = (010) ∞P$\breve{\infty}$, c = (001) 0P, q = (011) P′$\breve{\infty}$, q′ = (0$\bar{1}$1) ′P$\breve{\infty}$, y′ = (0$\bar{2}$1) 2′P∞, ′r = ($\bar{1}$01) ,P,$\bar{\infty}$. Winkel c : b = 99°12′, c : a = 79°7′, a : b = 96°29′, c : q = 32°51′, ′r : á = 44°14′. Vollkommen spaltbar nach a und ′r. Die Trace der optischen Achsenebene bildet auf a mit der stumpfen Kante a/c den Winkel 59,5°. Achsenwinkel in Oel 70°; erste (positive) Mittellinie im rechten oberen Octanten. — 7. *Sulfocamphylsäure* (2). System triklin. a : b : c = 0,8515 : 1 : 0,7590. Im ersten Octanten ist α = 82°38,5′, β = 121°10′, γ = 111°36′. Beobachtete Flächen : a = (100) ∞P$\bar{\infty}$, b = (010) ∞P$\breve{\infty}$, c = (001) 0P, g′ = (0$\bar{3}$1) 3′P$\breve{\infty}$, ′ω = ($\bar{3}$31) 3,P. Messungen nur approximativ. Unvollkommen spaltbar nach a. — 8. *Saures sulfocamphyls. Blei.* System rhombisch. a : b : c = 0,7228 : 1 : 0,8080. Beobachtete Formen : b = (010) ∞P$\breve{\infty}$, c = (001) 0P, q = (011) P$\breve{\infty}$, g = (031) 3 P$\breve{\infty}$, ϱ = (102) 1/2 P$\bar{\infty}$, o = (111) P, ω = (112) 1/2 P, u = (234) 3/4 P 3/2. Fundamentalwinkel u : u′ = 55°45 1/2′, u : u = 100°59 2/3′. Optische Achsenebene b, c erste (negative) Mittellinie. Achsenwinkel für weifses Licht 78°17′. Dispersion und Doppelbrechung gering. — 9. *Verbindung* $C_9H_{12}O_6$ (3), erhalten durch Einwirkung von Brom auf Hydroxycamphoronsäure. System monoklin. a : b : c = 0,6264 : 1 : 0,5289. Achsenwinkel a/c = 84°15′. Beobachtete Flächen : c = (001) 0P, a = (100) ∞P∞, b = (010) ∞P∞, ′r = ($\bar{1}$01) P∞, p = (110) ∞P, π = (120) ∞P2. Die Krystalle sind tafelförmig durch Vorwalten von c. Die Flächen sind zum Theil gestreift und gestatten nur annähernde Messungen. Mittelwerthe der Fundamentalwinkel a : c = 84°15′, ′r : c = 42°32′, p : p′ = 63°52′. Vollkommen spaltbar nach ′r, gut spaltbar nach a. Die optischen Achsen liegen in der

(1) JB. f. 1873, 612. — (2) JB. f. 1873, 683. — (3) Zeitschr. Kryst. 1, 161.

Symmetrieebene, die spitze positive Mittellinie im stumpfen Winkel der Krystallachsen. Achsenwinkel 2 V = 80°16′, ϱ < v; geneigte Dispersion sehr schwach.

Chinone.

A. Étard (1) hat die Einwirkung von Chromylchlorid auf Benzol, Nitrobenzol und Phenol untersucht (2). Benzol liefert *Chinon*, Nitrobenzol *Nitrochinon*, Phenol *Hydrochinonäther*. Das *Nitrochinon* $C_6H_3(NO_2)O_2$ wird erhalten, indem man in Nitrobenzol von 150 bis 160° so lange Chromylchlorid eintropft, als sich noch Salzsäure entwickelt. Man setzt dann Wasser zu, kocht die wässerige Lösung mit etwas überschüssigem Alkali, filtrirt vom Chromoxyd, concentrirt und fügt Schwefelsäure hinzu. Der entstandene Niederschlag wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das Nitrochinon bildet glänzende gelbe Schuppen, die bei 232° schmelzen und etwas darüber sublimiren. Es löst sich in Alkalien ohne Veränderung. Phenol wirkt sehr heftig auf Chromylchlorid. Zur Darstellung von *Hydrochinonäther* wendet man beide Substanzen in Schwefelkohlenstoff gelöst an (1 : 5) und verfährt im Uebrigen wie oben. Der Hydrochinonäther $[C_6H_4(OH)]_2O$ ist ein weifses amorphes Pulver, welches unter 100° erweicht; Kaliumdichromat und Schwefelsäure verwandeln ihn in Chinon. Étard (3) erhielt ferner aus Nitrotoluol bei gleicher Behandlung *Nitrotoluchinon* (4); man mufs einen grofsen Ueberschufs von Nitrotoluol anwenden und dasselbe auf 200° erhitzen. Das Nitrotoluchinon $C_6H_2(NO_2)(CH_3)O_2$ krystallisirt aus

(1) Compt. rend. 84, 391; Ber. 1877, 496 (Corresp.). — (2) Vgl. diesen JB. S. 326. — (3) Compt. rend. 84, 614; Ber. 1877, 786 (Corresp.). — (4) Die Meinung Étard's, diefs sei das erste Chinon der Kresolreihe, ist irrig; vgl. Southworth, JB. f. 1873, 502.

kochendem Wasser in grofsen gelbbraunen glänzenden Blättern, welche bei 237° schmelzen und schon bei niedrigerer Temperatur sublimiren. Aus *Paradibrombenzol* entsteht durch Chromylchlorid Dibromdichlorchinon, da das Product bei der Behandlung mit Natronlauge *chloranils. Natron* $C_6Cl_2(ONa)_2O_2$ liefert. Bei der Behandlung des Paradibrombenzols, des Nitrotoluols u. s. w. mit Chromylchlorid entwickelt sich Ozon in beträchtlicher Menge. Étard findet die Abweichung Seiner Resultate von denjenigen, welche Carstanjen (1) bei Seinen Versuchen mit Chromylchlorid erhielt, darin begründet, dafs Letzterer das Chromylchlorid mit Essigsäure verdünnte, welche an der Reaction Theil nimmt. Als Verdünnungsmittel sind nur Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, Chloroform nnd Aethylenchlorid zu gebrauchen. — *Anthracen* und *Naphtalin* geben mit Chromylchlorid Chinone (2).

E. Hepp (3) fand eine neue Bildungsweise von *Hydrochinon* auf in der Einwirkung von salzs. Hydroxylamin auf eine verdünnte wässerige Lösung von Nitrosophenol. In der Kälte tritt keine Reaction ein, bei gelindem Erwärmen entwickelt sich Stickstoff in Strömen und die Flüssigkeit enthält Hydrochinon resp. Chinon. Wahrscheinlich entsteht zuerst das Diazophenol von Weselsky (4):

$$C_6H_4(OH)NO + NH_2.OH = C_6H_4(OH)N{=}N.OH + H_2O;$$
$$C_6H_4(OH)N{=}N.OH = C_6H_4(OH)_2 + N_2.$$

R. Nietzki (5) hat gefunden, dafs die von A. W. Hofmann (6) beobachtete Bildung von *Chinon* durch Oxydation von *Anilin* sich zur vortheilhaften Darstellungsmethode, namentlich für Hydrochinon verwerthen läfst. Man löst 1 Thl. Anilin in 8 Thl. Schwefelsäure und 15 Thl. Wasser und fügt allmählich unter Umschütteln und (falls es nöthig) Kühlen $3^1/_2$ Thl. gepulvertes Kaliumdichromat hinzu. Nach Beendigung der Reaction leitet man einen Ueberschufs von schwefliger Säure ein, filtrirt

(1) JB. f. 1870, 520, 541. — (2) Vgl. Haller, diesen Bericht S. 827. — (3) Ber. 1877, 1654. — (4) JB. f. 1875, 425; vgl. Jäger, daselbst, 420. — (5) Ber. 1877, 1934, 2005. — (6) JB. f. 1863, 415.

und schüttelt mit Aether aus. 30 g Anilin gaben 12 g (nach dem Umkrystallisiren aus Toluol 10 g) Hydrochinon. Statt des Anilins kann man auch Anilinschwarz anwenden. Für die Darstellung der Chinone vermehrt man das Oxydationsmittel, destillirt aber vor jedem neuen Zusatz das gebildete Chinon ab.

E. Carstanjen (1) machte eine vorläufige Mittheilung über das Verhalten der *Chinone zu neutralem schwefligs. Kali.* Benzochinon, Toluchinon und Paraxylolchinon erhitzen sich mit einer concentrirten Lösung des Salzes unter Bildung farbloser krystallisirender Verbindungen. Mit Thymochinon tritt die Reaction erst bei 60° ein; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei prachtvoller Krystalle, welche von der stark alkalisch gewordenen Flüssigkeit getrennt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und schnell durch Abpressen getrocknet werden. Das lufttrockene Salz ist $C_{10}H_{13}SO_5K$ und entsteht nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{12}O_2 + SO_3K_2 + H_2O = C_{10}H_{13}SO_5K + KHO.$$

Seine rationelle Formel ist $C_6H_2 . CH_3 . C_3H_7\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OSO_2K}$, oder wahrscheinlicher $C_6H . CH_3 . C_3H_7 . SO_3K\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$(hydrothymochinonsulfos. Kali). Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid erst smaragdgrün, dann goldgelb gefärbt. Bleiacetat giebt damit einen weifsen flockigen, in Essigsäure unlöslichen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag, Silbernitrat einen weifsen, bald schwarz werdenden Niederschlag; beim Erwärmen entsteht ein Silberspiegel. Kochen mit Salzsäure bewirkt die Bildung von *Hydrothymochinon* und Schwefelsäure:

$$C_{10}H_{13}SO_5K + H_2O + HCl = KCl + SO_4H_2 + C_{10}H_{14}O_2;$$

caustische Alkalien bewirken unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft die Bildung von *Oxythymochinon*:

$$C_{10}H_{13}SO_5K + KHO + O = C_{10}H_{12}O_3 + SO_3K_2 + H_2O.$$

(1) J. pr. Chem. [2] **15**, 478; bezüglich der Einwirkung von saurem schwefligs. Natron auf Phenanthrenchinon, Chrysochinon und Pyrenchinon vgl. übrigens Gräbe, JB. f. 1873, 514; f. 1874, 545.

Zum schärfsten Nachweis von in Wasser gelöstem *Chinon* kann, wie C. Liebermann (1) fand, alkoholische *Hydrocörulignonlösung* dienen. Auf Zusatz von 1 bis 2 Tropfen dieser Lösung färbt sich die Chinonlösung sofort gelbroth und scheidet alsbald unter Wiederentfärbung die stahlblau schillernden Nadeln von Cörulignon aus. Die Reaction tritt noch mit einer Lösung ein, welche $^1/_{200000}$ Chinon enthält, die orange Färbung ist noch bei $^1/_{1000000}$ sichtbar. Thymochinon giebt die Reaction nicht oder ungenügend. Andererseits kann Hydrocörulignon zum Nachweis vieler Oxydationsmittel benutzt werden.

C. Liebermann (2) zeigte durch synthetische Versuche, dafs dem *Chinhydron* die alte Wöhler-Laurent'sche Formel $C_{12}H_{10}O_4$ und nicht die Wichelhaus'sche (3) $C_{18}H_{14}O_6$ zukomme. Gleiche Moleküle Chinon und Hydrochinon verbinden sich nämlich ohne Rückstand zu Chinhydron :

$$C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2 = C_{12}H_{10}O_4,$$

während bei Anwendung von 2 Mol. Chinon auf 1 Mol. Hydrochinon ($C_{18}H_4O_6 = 2\,C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$) Chinon unverbunden bleibt und nur die dem Hydrochinon entsprechende Menge Chinhydron entsteht. Dasselbe wurde für *Thymochinon* beobachtet. H. Wichelhaus (4) versucht dem gegenüber Seine Formel aufrecht zu erhalten.

R. Nietzki (5) bestätigte ebenfalls die Formel $C_{12}H_{10}O_4$ des *Chinhydrons* durch Reduction desselben mit überschüssiger schwefliger Säure und Rücktitriren des Ueberschusses mit Jodlösung. Chinon oxydirt die schweflige Säure glatt und läfst sich nach demselben Verfahren bestimmen, da freies Jod auf das entstandene Hydrochinon ohne Wirkung ist.

Nach C. Liebermann (6) mufs eine heifse Lösung von *Chinhydron* in Benzol als *dissociirt* angesehen werden. Erhitzt man nämlich reines Chinhydron mit Benzol im zugeschmolzenen

(1) Ber. 1877, 1615, Anm. (1). — (2) Ber. 1877, 1614, 2000. — (3) JB. f. 1872, 477. — (4) Ber. 1877, 1781, 2005. — (5) Ber. 1877, 2003. — (6) Ber. 1877, 1615, Anm. (2).

Rohr im Wasserbade, so entsteht eine Lösung von der gelben Farbe des Chinons und beim Erkalten krystallisirt vor dem Ausfallen des Chinhydrons ein Theil des schwer löslichen Hydrochinons in farblosen Nadeln aus, die sich in der erkalteten Flüssigkeit allmählich vollkommen in Chinhydron zurückverwandeln.

Leitet man nach R. Nietzki (1) salpetrige Säure in eine mit Eis gekühlte (ätherische ?) Lösung von Hydrochinon, bis das Gas nicht mehr absorbirt wird (2), so scheiden sich kleine goldgelbe Krystallnadeln aus, deren Menge durch Zusatz von Wasser unter Entwicklung rother Dämpfe noch zunimmt. Sie sind wahrscheinlich *Nitranilsäure* d. h. *Dinitrodioxychinon* : $C_6(NO_2)_2O_2(OH)_2$, aus Tetranitrochinon (Nitranil) durch Einwirkung des Wassers entstanden; denn sie geben nicht nur mit Kalihydrat sondern auch mit Chlorkalium ohne Entwicklung salpetriger Säure das unten beschriebene Kalisalz. Die Nitranilsäure krystallisirt aus Wasser in goldgelben Prismen mit bläulichem Dichroïsmus, welche wasserhaltig sind, etwas über 100° in Krystallwasser schmelzen und bei vorsichtigem Erwärmen verwittern. Wasserfrei verpufft sie bei 170°. Sie ist sehr leicht in Wasser, nicht merklich in Alkohol löslich. Ihr Geschmack ist stark sauer und adstringirend. Sie bildet meist schwer lösliche schön krystallisirende Salze und deplacirt sogar Mineralsäuren. Das *Kaliumsalz* $C_6N_2O_8K_2$ ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, noch weniger in Kalilauge. Aus heifsem Wasser krystallisirt es in hellgelben Nadeln mit blauem Flächenschimmer, die beim Erhitzen verpuffen. Das *Calcium-*, *Baryum-* und *Silbersalz* sind krystallinische Niederschläge.

R. Nietzki (3) hat das bisher unbekannte *Toluchinon* dargestellt durch Oxydation von *Paradiamidotoluol* oder von *Orthotoluidin* mit chroms. Kali und Schwefelsäure. Nach

(1) Ber. 1877, 2147. — (2) Zuerst erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Chinhydronkrystallen, die alsbald wieder verschwinden. Ein grofser Theil des Hydrochinons geht schliefslich in Oxalsäure über. — (3) Ber. 1877, 832, 1934.

der letzteren Methode bildet sich vorübergehend ein dem Anilinschwarz wahrscheinlich homologer Körper. Das Toluchinon $C_7H_6O_2$ bildet goldgelbe, scharf zugespitzte rhombische Blättchen von dem charakteristischen Geruch des Chinons, die sich wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser lösen, sehr leicht in Alkohol und Aether. Es ist sehr flüchtig und schmilzt bei 67°. Durch schweflige Säure wird es in *Hydrotoluchinon* $C_7H_8O_2$ übergeführt. Dieses krystallisirt aus heifsem Benzol in breiten farblosen Nadeln, welche bei 124° schmelzen und theilweise unzersetzt sublimiren. Es löst sich sehr leicht (viel leichter als Hydrochinon) in Wasser, ebenso in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol. Bei der Oxydation liefert es zuerst ein Chinhydron, dann Toluchinon. Ersteres wird in feinen fast schwarzen, bei 52° schmelzenden Nadeln erhalten, wenn man wässerige Lösungen gleicher Moleküle Toluchinon und Toluhydrochinon mischt und die gelbbraune Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt.

H. E. Armstrong (1) hat durch Destillation von Monoamidothymol aus Nitrosothymol mit Eisenchlorid mehr als 50 Proc. *Thymochinon* erhalten. Wie C. Liebermann (2) mittheilt, ist die Bildung von Thymochinon aus Nitrosothymol zuerst von R. Schiff (3) beobachtet worden. C. Liebermann (4) theilte ferner die Versuche, aus denen die Identität des *Dinitrothymols* aus Nitrosothymol und aus Thymolsulfosäure hervorgeht, ausführlicher (5) mit. Beim Nitriren der letzteren bildet sich zuerst *Mononitrothymol* und zwar dasselbe, welches auch durch Oxydation von Nitrosothymol mit rothem Blutlaugensalz entsteht. Um es darzustellen erwärmt man eine wässerige Lösung von Thymolsulfosäure mit Salpetersäure nicht über 50°, bis zur Bildung des aus gelblichweifsen Nadeln bestehenden Niederschlages. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn schmilzt das Nitrothymol bei 140°. Den Schmelzpunkt des *Oxythymochinons* findet Liebermann neuerdings bei 169 bis 171° (vgl. den

(1) Ber. 1877, 297 (Corresp.). — (2) Daselbst, 613 (Anm.). — (3) Dissertation, Zürich, 1876, S. 52. — (4) Ber. 1877, 611, 2177. — (5) JB. f. 1876, 359.

folgenden Artikel) und meint, dafs diese Abweichung vielleicht auf einer ähnlichen Veränderung beruhe, wie sie das Thymochinon erleidet. Letzteres verwandelt sich nämlich am Lichte, besonders in dünner Schicht, in sogenanntes *Polythymochinon*, indem es weifs und porcellanartig wird. Das Polythymochinon ist in allen Lösungsmitteln (bes. auch in Aether) schwer löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, hellgelben, bei 200 bis 201° schmelzenden, geruchlosen seideglänzenden Nadeln, die dem Anthrachinon sehr ähnlich sehen. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Veränderung, wirkt aber in der Hitze wie auf Thymochinon. Wässerige und essigs. Bromlösung greifen es beim Erwärmen nur wenig, Wasser, Schwefligsäurelösung, Essigsäureanhydrid selbst bei 180° nicht an. Von rauchender Salpetersäure wird es gelöst, aber selbst bei kurzem Kochen nicht verändert. (Ebenso verhält sich nach Liebermann Benzo-, Thymo- und Naphtochinon.) Kocht man Polythymochinon mit Jodwasserstoffsäure (1,7 spec. Gew.) und rothem Phosphor, so wird es in Thymohydrochinon verwandelt, ebenso beim Zusatz von Salzsäure und Zinkstaub zur siedenden alkoholischen Lösung.

E. Carstanjen (1) hat bei der Darstellung von *Oxythymochinon* aus Diamidothymol in gröfserem Mafsstabe Erscheinungen beobachtet, welche die von Anderen (2) bemerkten Schmelzpunktsdifferenzen erklären und Ihm die Bildung zweier isomerer Oxythymochinone bei obiger Reaction wahrscheinlich machen. Dieselben lassen sich bis zu einem gewissen Grade durch Sublimation trennen; man erhält dadurch theils licht orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 169 bis 175° (selbst 165 bis 166°), theils leuchtend rothe Nadeln, welche nicht unter 183°, aber selbst bis 221° schmelzen. Betreffs der hieran geknüpften theoretischen Betrachtungen, welche Carstanjen zu der Annahme führen, dafs auch in der Orthostellung Chinonbildung möglich sei, verweisen wir auf die Abhandlung.

(1) J. pr. Chem. [2] **15**, 398. — (2) Ladenburg (173 bis 174°), Ber. 1877, 94; Liebermann, im vorhergehenden Artikel.

L a d e n b u r g (1) ist dagegen der Ansicht, dafs die beobachteten Schmelzpunktsdifferenzen von einer Verunreinigung des Oxythymochinons mit *Dioxythymochinon* (welches Er genauer beschreibt) herrühren. Durch Destillation von salzs. Diamidothymoläther [aus *Dinitrothymoläther* vgl. (1)] mit Eisenchlorid erhielt C a r s t a n j e n dasselbe Oxythymochinon in lichtorangefarbenen, scharf bei 164° schmelzenden Nadeln neben einem rothen, nicht näher untersuchten Oel. Ebenso liefert das *Oxythymohydrochinon* $C_{10}H_{11}(OH)_3$ (2) bei der Oxydation mit Eisenchlorid ein einheitliches, bei 165° schmelzendes Oxychinon. — C a r s t a n j e n hat ferner das *Cymophenol* denselben Reactionen unterworfen wie früher (3) das Thymol. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein giebt es dasselbe *Thymochinon* vom Schmelzpunkt 45,5° wie Thymol (4). Mit Salzsäure verbindet sich das Thymochinon zu *Monochlorcymohydrochinon* $C_{10}H_{13}ClO_2$, welches aus der concentrirten Lösung in wasserhellen Prismen krystallisirt. *Dinitrocymophenol*, durch Nitriren von Cymophenolsulfosäure erhalten, schmilzt bei 100° noch nicht vollständig (Dinitrothymol schmilzt bei 53°); durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure erhält man daraus *salzs. Diamidocymophenol-Zinnchlorür* in grofsen glänzenden, concentrisch gruppirten Prismen, welche in concentrirter Salzsäure ziemlich schwer löslich sind (die entsprechende Thymolverbindung bildet feine farblose, auch in Salzsäure leicht lösliche Nadeln) und durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff *salzs. Diamidocymophenol* in vierseitigen, concentrisch gruppirten Nadeln, deren wässerige Lösung sich an der Luft sehr schnell purpurviolett färbt (salzs. Diamidothymol krystallisirt in farblosen rhombischen, fast quadratischen Tafeln). Durch Destillation des salzs. Diamidocymophenols mit Eisenchlorid entsteht das bekannte Oxythymochinon oder Paracymoloxychinon und zwar in beiden weiter oben beschriebenen Modificationen. Die charakteristische violett-

(1) Ber. 1877, 49; vgl. diesen Bericht S. 577. — (2) JB. f. 1871, 540. — (3) Daselbst, 537. — (4) Bereits von K e k u l é und F l e i s c h e r beobachtet (JB. f. 1873, 482).

rothe Färbung, welche dasselbe alkalischen Flüssigkeiten ertheilt und welche beim Ansäuern verschwindet, empfiehlt das Oxythymochinon als Index bei der *Acidimetrie*. Die Bildung *desselben* Oxychinons aus Cymophenol und aus Thymol veranlafst Carstanjen zu theoretischen Betrachtungen, auf welche wir verweisen.

J. Stenhouse und C. E. Groves (1) erhielten durch Behandlung des in verdünntem Ammoniak suspendirten *Nitroso-β-Naphtolbaryums* (2) mit Schwefelwasserstoff eine Amidoverbindung, welche durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure in *β-Naphtochinon* $C_{10}H_6O_2$ übergeführt wurde. Diefs ist der erste Fall der Ableitung eines zweiten *isomeren Chinons* aus ein und demselben Kohlenwasserstoff. Mit Jodwasserstoff giebt das β-Naphtochinon ein Hydrochinon.

Oxynaphtochinon (Naphtalinsäure) wird nach Th. Diehl und V. Merz (3) vortheilhaft durch Kochen von Diimidonaphtol oder dessen Chlorhydrat mit Sodalösung erzeugt und durch Salzsäure abgeschieden. Durch Brom in siedender Eisessiglösung geht die Naphtalinsäure in die gut krystallisirende *Monobromnaphtalinsäure* $C_{10}H_4Br(OH)O_2$ über, deren Salze ebenfalls leicht krystallisiren und schön gefärbt sind. Bei Gegenwart von Jod entstehen höher gebromte Säuren. Sie erhielten auch eine *Nitronaphtalinsäure*.

M. Salzmann und H. Wichelhaus (4) veröffentlichten eine Untersuchung des *Euxanthons*, dessen Formel $C_{13}H_8O_4$ Sie ebenso wie die der *Euxanthinsäure* $C_{19}H_{16}O_{10}$ bestätigt fanden. Natriumamalgam verwandelt das Euxanthon in einen wasserstoffreicheren farblosen Körper, der sich an der Luft schnell dunkel färbt. Er löst sich in Alkohol und Chloroform mit rother, in concentrirter Schwefelsäure mit schön fuchsinrother Farbe; in Wasser, Aether, Benzol und Petroleumäther ist er unlöslich. Wichtiger ist das durch Zinkstaub entstehende Reductionspro-

(1) Ber. 1877, 1597 (Corresp.). — (2) Für die Bereitung des Nitroso-β-Naphtols geben Sie eine vortheilhaftere Methode als Fuchs (JB. f. 1875, 449). — (3) Ber. 1877, 2034. — (4) Ber. 1877, 1397.

duct. Führt man Euxanthondämpfe vermittelst eines Wasserstoffstromes über dunkel rothglühenden Zinkstaub, so erhält man als Producte Benzol, Diphenyl (?), Phenol und einen Körper von der Formel $C_{13}H_8O$ (1), welcher auch bei nochmaligem Ueberleiten über Zinkstaub unverändert bleibt. Dieser Körper, welchen Salzmann und Wichelhaus nach seinem weiterhin anzuführenden Verhalten als *Carbodiphenylen* $CO\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle$ auffassen, bildet blendend weifse Schuppen, die bei 99° schmelzen, bei etwa 310 bis 312° sieden und sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, kaum in Wasser lösen. Durch Erwärmen mit Salpetersäure oder Kochen mit Permanganatlösung, sowie auch durch Phosphorchlorid wird er in $C_{13}H_8O_2$ oder *Carbodiphenylenoxyd* $CO\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle O$ übergeführt. Dieses krystallisirt in feinen, fast weifsen, distelkopfartig gruppirten Nadeln und löst sich in heifser Salpetersäure, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, wenig in Ligroïn und heifsem Wasser. Es schmilzt bei 170 bis 171° und wird durch Natriumamalgam oder schweflige Säure nicht verändert. Mit rauchender Salpetersäure behandelt liefert das Carbodiphenylen ein *Nitroproduct* $C_{13}H_6(NO_2)_2O_2$, welches sich in warmem Benzol leicht löst und daraus in fast farblosen durchsichtigen Blättchen vom Schmelzpunkt 260° krystallisirt. Bei der Behandlung des Carbodiphenylens mit Brom und Wasser entstehen zwei Derivate, die sich durch Chloroform trennen lassen. Der leichter lösliche Theil ist $C_{13}HBr_7O$ und bildet hellgelbe schiefe Prismen vom Schmelzpunkt 136°, die sich in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn, wenig in Alkohol und nicht in Wasser lösen; der schwerer lösliche ist $C_{13}H_2Br_6O$, krystallisirt aus Benzol in gelben rhombischen Tafeln, die sich bei 220 bis 230° schwärzen, aber bei 280° noch nicht schmelzen. Es ist im Allgemeinen schwerer

(1) Die Analysen gaben zwar 0,97 bis 1,62 Proc. Wasserstoff zu viel, doch wird die Formel durch die Dampfdichte und das Verhalten des Körpers bestätigt.

löslich. — Durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf Euxanthon wird *Diacetyleuxanthon* $C_{13}H_6(C_2H_3O)_2O_4$ erhalten. Dasselbe stellt durchsichtige, schwach gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 185° dar, welche sich in Benzol, Alkohol und Chloroform, wenig in Aether und nicht in Wasser lösen. Auf Grund dieser Thatsachen geben Salzmann und Wichelhaus dem Euxanthon die Formel $CO\begin{matrix}\diagup C_6H_3(OH)\diagdown \\ \diagdown C_6H_3(OH)\diagup\end{matrix}O$ und betrachten es als das Carboneïn des Hydrochinons, nicht wie Baeyer (1) des Resorcins. Synthetische Versuche mit Hydrochinon, Oxalsäure und Schwefelsäure hatten keinen bestimmten Erfolg (2).

R. Anschütz und G. Schultz (3) machten eine Mittheilung über *Darstellung* von reinem *Phenanthren* und *Phenanthrenchinon* aus rohem Phenanthren, welche keinen Auszug gestattet. Behandelt man eine heifse alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon mit Ammoniak, so krystallisiren beim Erkalten lange gelbe biegsame Nadeln von *Phenanthrenchinonimid* :

$$C_{14}H_8O_2 + NH_3 = C_{14}H_9NO + H_2O.$$

Dasselbe schmilzt bei 147°. Durch concentrirte Säuren wird es unter vorübergehender Rothfärbung in Phenanthrenchinon verwandelt. Es entsteht auch beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit alkoholischem Ammoniak auf 100°; bei längerem Erhitzen bildet sich jedoch ein grüngefärbter stickstoffhaltiger Körper, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. — Dieselben (4) erhielten durch Einwirkung von *Natriumamalgam* auf eine alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon *Diphensäure*, ebenso auch in reichlicher Menge (50 Proc. des Chinons) durch achttägiges Kochen von Phenanthrenchinon mit starker alkoholischer Kalilösung (5). Beim Erhitzen mit Natronkalk oder mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub liefert die Diphensäure *Diphenyl* neben einem hochsiedenden rothen Körper.

(1) JB. f. 1871, 442. — (2) Bezüglich der Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Resorcin vgl. Claus, diesen Bericht S. 561. — (3) Ber. 1877, 21. — (4) Daselbst, 323. — (5) Bezüglich der Einwirkung wässeriger Alkalien auf Phenanthrenchinon vgl. Baeyer, diesen Bericht : aromat. Säuren.

Ad. Claus (1) hatte schon früher beobachtet, dafs beim Einleiten von *Chlor* oder Eintropfen von *Brom* in eine kochende alkoholische Lösung von *Anthracen Anthrachinon* ausfällt. Diese Reaction eignet sich nach Versuchen von Gaefs nicht zur Anthracenbestimmung in Rohanthracen, wohl aber zu einem *Vorlesungsversuch*. — Uebergiefst man Anthrachinon und Natriumamalgam mit Wasser, so entsteht alsbald eine klare tiefrothe Lösung von Hydroanthrachinonnatron, welche beim Schütteln mit Luft vollständig entfärbt wird, unter Ausscheidung von Anthrachinon. Wendet man eine absolut-ätherische Lösung des Chinons an, schüttelt und setzt dann einen Tropfen Wasser hinzu, so tritt nach Claus und Schnutz dieselbe Reaction ein : in dieser Form ist sie sowohl zum Nachweis von Spuren von Anthrachinon als zum Vorlesungsversuch geeignet. Bei Anwendung von absolutem Alkohol tritt an Stelle der Rothfärbung Grünfärbung ein, welche beim Schütteln mit Luft ebenfalls unter Rückbildung von Anthrachinon verschwindet (2).

W. Thörner und Th. Zincke (3) erhielten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf flüssiges Tolylphenylketon (4) (Gemenge von Para- und Orthoverbindung) *Anthrachinondichlorid* $\left(C_6H_4{<}^{CO}_{CCl_2}{>}C_6H_4\right)$. Zur Darstellung desselben wird das Keton im Oelbade auf 110 bis 120° erhitzt und sodann bei Mengen von 30 bis 50 g acht bis zehn Stunden lang ein langsamer Strom von Chlor hindurchgeleitet. Das Rohproduct reinigt man durch Waschen und Umkrystallisiren mittelst wasserfreien Ligroïns. Der neue Körper krystallisirt aus Benzol, Toluol, Ligroïn oder Aether in glänzenden durchsichtigen, bei 132 bis 133° schmelzenden Prismen. Eigenthümlich ist die Leichtigkeit, womit er in *Anthrachinon* übergeführt werden kann. Diefs geschieht am vortheilhaftesten durch Alkohol oder Eisessig, in welchen Mitteln er bei gewöhnlicher Temperatur scheinbar un-

(1) Ber. 1877, 925. — (2) Die geringste Spur *Wasser im Alkohol* bewirkt dagegen Rothfärbung und kann daher auf diese Art leicht *nachgewiesen* werden. — (3) Ber. 1877, 1477. — (4) JB. f. 1873, 375 und 483.

verändert löslich ist, durch welche aber beim Kochen sogleich die Umwandlung des Chlorids in Anthrachinon stattfindet. Aehnlich wirkt Salpetersäure auf dasselbe; Wasser leitet bei höherer Temperatur nur unvollständige Zersetzung ein. Für sich erhitzt entbindet sich aus dem Körper bei 200° unter Bräunung Chlorwasserstoff, im geschlossenen Rohr bei 230 bis 240° dasselbe Gas, doch tritt dabei gleichzeitig Anthrachinonbildung und theilweise Verkohlung ein. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Anthrachinondichlorid bei 150 bis 160° führt zu einem bei 203 bis 204° schmelzenden, in weifsen kleinen, aus Aether oder Ligroïn anschiefsenden, Nadeln erscheinenden Körper, der vielleicht ein Tetrachlorderivat ist. — Ortho*benzylbenzoësäure* sowie Ortho*benzoylbenzoësäure* geben nach Denselben gechlorte *Anthrachinone.*

C. Wachendorff und Th. Zincke (1) geben in einer kurzen Notiz an, dafs sie wahrscheinlich ein neues *Methylanthrachinon* (2) aus Nebenproducten der Anthracenbereitung gewonnen haben. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen feinen haarförmigen Nadeln, ist sublimationsfähig und schmilzt bei 177 bis 178°.

R. Nietzki (3) erhielt durch Erhitzen gleicher Moleküle *Hydrotoluchinon* und *Phtalsäureanhydrid* mit Schwefelsäure das dem Chinizarin homologe *Methylchinizarin* $C_{15}H_{10}O_4$. Am besten wendet man acht bis zehn mal so viel Schwefelsäure als Hydrochinon an und erhitzt zwei bis drei Stunden lang bei sehr allmählich von 130 bis 150° gesteigerter Temperatur. Das mit Wasser ausgekochte und aus Benzol krystallisirte Rohproduct wird durch Kochen mit Sodalösung und Zersetzung der entstehenden Verbindung durch Säuren gereinigt. Das Methylchinizarin krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in langen rothen büschelförmigen Nadeln, aus verdünntem Alkohol in langen haarfeinen verfilzten Nadeln. Es schmilzt bei 160° und sublimirt zum

(1) Ber. 1877, 1485. — (2) O. Fischer, JB. f. 1875, 501 und dieser JB. S. 387. — (3) Ber. 1877, 2011.

Theil unzersetzt. Es ist im Allgemeinen viel leichter löslich als Chinizarin, die Lösungen in Alkalien und in concentrirter Schwefelsäure zeigen dieselben Absorptionspectren wie jenes. Mit Essigsäureanhydrid entstehen hellgelbe, bei 185° schmelzende Nadeln von $C_{15}H_8O_4(C_2H_3O)_2$. Durch Ueberleiten des Chinizarins über erhitzten Zinkstaub wird ein bei 190° schmelzender Kohlenwasserstoff in schön grün fluorescirenden Blättchen erhalten, welcher gemäfs seiner Oxydation zu Weiler's (1) Anthrachinoncarbonsäure und Anthrachinon mit dem einzigen bekannten *Methylanthracen* identisch ist. Wie Nietzki zeigt, läfst sich hierauf die Ortsbestimmung der Methylgruppe gründen.

Säuren der Fettreihe *).

M. Conrad und W. R. Hodgkinson (2) haben bei der Einwirkung von Natrium auf *Benzylacetat* statt des erwarteten *Acetessigsäurebenzyläthers* den Benzyläther der β-Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure) $C_{16}H_{16}O_2$ erhalten. Beim längeren Kochen mit Barytwasser wird derselbe verseift und liefert die bei 46° schmelzende Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_2$. Die wässerige Lösung des Einwirkungsproducts von Natrium auf Benzylacetat enthält ebenfalls etwas Hydrozimmtsäure, besteht jedoch zum gröfsten Theil aus Natriumacetat. Die Einwirkung von Natrium auf Benzylacetat verläuft im Sinne der Gleichung :

$$4\ CH_3\text{-}COOCH_2\text{-}C_6H_5 + Na_2$$
$$= 2\ CH_3\text{-}COONa + 2\ CH_2(CH_2C_6H_5)\text{-}COOCH_2C_6H_5 + H_2.$$

Auf analoge Weise stellten Conrad und Hodgkinson durch Einwirkung von Natrium auf *Buttersäurebenzyläther*, welchen Sie durch Erwärmen von Kaliumbutyrat mit Benzylchlorid erhielten, einen *Phenylvaleriansäurebenzyläther* vom Siedepunkt

*) Bearbeitet von Dr. O. Emmerling.

(1) JB. f. 1874, 429. — (2) Ber. 1877, 254.

240 bis 250° und aus diesem eine Phenylvaleriansäure dar, welche bei 78° schmolz.

Z. Crommydis (1) schlägt vor, zur Behandlung *organischer Säuren* mit Wasserstoff in stat. nasc. die Säuren selbst auf Zink einwirken zu lassen. Er erhielt so beim Erwärmen von Oxalsäure mit Zink *Glycolsäure.*

R. Anschütz (2) hat die Einwirkung (3) von *Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Succinylchlorid* und *Essigsäureanhydrid* auf zweibasische zweiatomige *Säuren* studirt und in den meisten Fällen die entsprechenden *Anhydride* erhalten. Die Reaction verläuft nach folgenden Gleichungen :

$$\text{I.}\quad R''{}^{COOH}_{COOH} + R'COCl = R''{}^{CO}_{CO}O + R'COOH + HCl;$$

$$\text{oder II.}\quad R''{}^{COOH}_{COOH} + {}^{R'COCl}_{R'COCl} = R''{}^{CO}_{CO}O + {}^{R'CO}_{R'CO}O + 2\,HCl$$

$$\text{und III.}\quad R''{}^{COOH}_{COOH} + {}^{R'CO}_{R'CO}O = R''{}^{CO}_{CO}O + 2\,R'COOH.$$

Er erhielt demgemäfs leicht und schon bei niedriger Temperatur aus *Acetylchlorid* und *Bernsteinsäure, Isodibrombernsteinsäure, Phtalsäure, Diphensäure, Camphersäure* die bezüglichen Anhydride [*Diphensäureanhydrid* schmilzt bei 211 bis 212°, es sublimirt leicht]; *Isobernsteinsäure*, gewöhnliche *Dibrombernsteinsäure, Fumarsäure* und *Terephtalsäure* wurden nicht angegriffen, *Benzoësäure* lieferte *Benzoylchlorid*, sublimirte wasserfreie *Oxalsäure* wurde in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure verwandelt. — Die erhaltenen Anhydride wurden sofort rein und in guten Krystallen erhalten, weil die entstandene Essigsäure ein gutes Lösungsmittel für dieselbe ist. — *Benzoylchlorid* reagirte auf Benzoësäure erst bei höherer Temperatur (160 bis 220°) und Druck, unter Bildung von *Benzoësäureanhydrid* (50 Proc.); in fast theoretischer Menge (80 Proc.) wurde der letztere Körper schon bei 50 bis 60° aus Benzoylchlorid (12 Thl.) und sublimirter

(1) Bull. soc. chim. [2] 27, 1. — (2) Ber. 1877, 325, 1881. — (3) Linnemann, Buttersäureanhydrid, JB. f. 1872, 338, Anm. (3); Kanonnikoff und L. Saytzeff, Ann. Chem. 185, 191; JB. f. 1876, 514.

Oxalsäure (3 Thl.) erhalten und sein *Siedepunkt* bei 360° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) bestimmt. — Aus *Succinylchlorid* und Bernsteinsäure erhielt Er *Bernsteinsäureanhydrid*, aus *Trichloracetylchlorid* und Trichloressigsäure : Trichloressigsäureanhydrid (1). — *Essigsäureanhydrid* verwandelte beim mehrstündigen Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr (meistens bei 120 bis 150°) *Benzoësäure* (erhalten 50 Proc. Anhydrid), *Bernsteinsäure*, *Isodibrombernsteinsäure*, *Phtalsäure*, *Camphersäure* und *Diphensäure* in ihre Anhydride. Aus *Dibrombernsteinsäure* entstand hierbei Acetylbromid, Essigsäure und *Monobrommaleïnsäureanhydrid* (Schmelzpunkt 125 bis 126°; Siedepunkt = 215°).

R. Fittig (2) kommt in Seinen Untersuchungen über *ungesättigte Säuren* auf die von Kekulé aufgestellte Ansicht zurück, daſs es Verbindungen giebt, in welchen einzelne Kohlenstoffatome freie Valenzen besitzen. Fittig stellt, da sich nach Ihm die von Hübner und Schreiber (3) angegebene Formel für *Maleïnsäure* :

$$\begin{array}{l}-CH-COOH\\ \quad|\\ -CH-COOH\end{array}$$

und die von Aarland (4) für die *Itaconsäure* :

$$\begin{array}{l}-CH_2\\ \quad|\\ \ \ CH-COOH\\ \quad|\\ -CH-COOH\end{array}$$

nicht halten lassen, für die *Fumarsäure* und *Maleïnsäure* die Formeln :

$$\begin{array}{l}CH-COOH\\ \|\\ CH-COOH\end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l}CH_2-COOH\\ \quad|\\ =C-COOH\end{array}$$

auf. Der *Itaconsäure* kommt nach Ihm die Formel :

$$\begin{array}{l}=CH\\ \ \ |\\ CH-COOH\\ \ \ |\\ CH_2-COOH\end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l}CH_2\\ \|\\ C-COOH\\ |\\ CH_2-COOH\end{array}$$

(1) Buckney und Thomson, Ber. 1877, 698; siehe auch unter Säuren in diesem Bericht unten. — (2) Ann. Chem. 188, 95. — (3) In der JB. f. 1872, 514 erwähnten Abhandl. — (4) In der f. 1872, 522 erwähnten Abhandl.

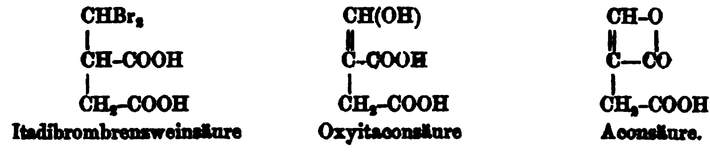
zu, während die *Citraconsäure*

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{-}COOH \\ | \\ =C\text{-}COOH \end{array}$$

und die *Mesaconsäure*

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\text{-}COOH \\ \| \\ CH\text{-}COOH \end{array}$$

ist. Die Thatsache, dafs zwei isomere Brommaleïnsäuren existiren, ist dahin zu interpretiren, dafs die *Isobrommaleïnsäure* kein Substitutionsproduct der Maleïnsäure, sondern der Fumarsäure ist. Von den beiden für die *Itaconsäure* aufgestellten Formeln hält Fittig die erstere für die wahrscheinlichere, besonders weil sie eine Erklärung für die Bildung der *Aconsäure* aus ihrem Bromadditionsproducte, der *Itadibrombrenzweinsäure* $CHBr_2\text{-}CH(COOH)\text{-}CH_2\text{-}COOH$ giebt. Die Beziehungen der *Aconsäure* zur Itadibrombrenzweinsäure ergeben sich aus folgender Zusammenstellung :



Fittig hält auch die *Methacrylsäure* für eine Verbindung mit ungesättigten Valenzen, und glaubt, dafs die Formel :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{-}COOH \\ | \\ =CH \end{array}$$

der Thatsache, dafs die Säure leicht in Isobuttersäure übergeführt werden kann, am meisten entspreche.

R. Anschütz (1) erhält nach einer vorläufigen Notiz die *Anhydride zweibasischer Säuren* leicht durch Kochen der be-

(1) Ber. 1877, 325.

treffenden Säuren mit *Acetylchlorid.* Er stellte auf diese Weise das *Bernsteinsäureanhydrid* dar, welches nach Ihm folgender Gleichung gemäfs entsteht :

$$\begin{matrix} CH_2.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{matrix} + C_2H_3OCl = \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>O + C_2H_3O.OH + HCl.$$

Ebenso erhielt Er das *Phtalsäureanhydrid* und das *Diphensäureanhydrid,* einen bei 210 bis 213° schmelzenden Körper. Die bei dieser Reaction entstehende Essigsäure unterstützt das Acetylchlorid, insofern sie die Anhydride leicht löst, wesentlich in seiner Wirkung.

A. Michael und S. Gabriel (1) haben *wasserentziehende Mittel* auf *Säureanhydride* einwirken lassen. Kocht man nach Ihnen ein Gemisch von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid, 2 Thl. Essigsäureanhydrid und 0,2 Thl. trockenem Natriumacetat 2 Stunden, destillirt $^2/_3$ des angewandten Essigsäureanhydrids ab und versetzt den Rückstand mit dem vier- bis sechsfachen Volum Eisessig, so scheidet sich eine Säure aus, welche aus Eisessig oder Nitrobenzol umkrystallisirt in farblosen Nadeln anschiefst. Diese Säure, welche bei 243 bis 246° unter Zersetzung schmilzt, ist eine *Phtalylessigsäure* $C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>CH\text{-}COOH$ und entsteht nach der Gleichung :

$$C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>O + \begin{matrix} H_2CH-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}\!\!>O = C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>CH\text{-}COOH + CH_3\text{-}COOH.$$

Die Ausbeute beträgt 14 Proc. des angewandten Phtalsäureanhydrids; sie wird bedeutend herabgedrückt durch längeres Erhitzen des Gemisches als zwei Stunden, indem dabei grofse Mengen Harz entstehen. — Wird die Phtalylessigsäure mit Kali im Ueberschufs versetzt, so scheidet sich beim Ansäuern der Lösung allmählich eine neue Säure $C_{10}H_{10}O_6$ aus, welche durch Aufnahme von zwei Molekülen Wasser aus der Phtalylessigsäure entstanden ist. Die Säure ist zweibasisch und als *Benzoylessig(ortho)carbonsäure* :

(1) Ber. 1877, 891, 1551, 2199.

$$C_6H_4\langle{}^{CO-CH_2-COOH}_{COOH} + H_2O$$

zu bezeichnen. Sie verliert beim Kochen der alkalischen oder wässerigen Lösung oder beim Schmelzen Kohlensäure und Wasser und geht in *Acetophenon(ortho)carbonsäure* :

$$C_6H_4\langle{}^{CO-CH_3}_{COOH}$$

über. Diese Säure erscheint in glasglänzenden Krystallen, schmilzt bei 114 bis 115° und besitzt einen süfsen Geschmack. Ihre Salze sind wenig krystallisationsfähig. Die Acetophenoncarbonsäure bildet sich auch direct beim Erhitzen der Phtalylessigsäure mit Wasser auf 200°. Läfst man auf eine Lösung der *Phtalylessigsäure* in verdünntem Eisessig Brom einwirken, so geht sie in *Tribromacetophenon(ortho)carbonsäure* :

$$C_6H_4\langle{}^{COCBr_3}_{COOH}$$

über, welche bei 159,5 bis 160° schmilzt und durch Alkalien in Bromoform und Phtalsäure gespalten wird. Anders wirkt Brom auf trockene Phtalylessigsäure in Gegenwart von Chloroform ein, wenn man das Gemisch im zugeschmolzenen Rohr zwei Stunden auf 100° erhitzt. Es wird hierbei *Phtalylmonobromessigsäure* $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CBr\text{-}COOH$ gebildet, welche bei 232 bis 235° schmilzt und leicht durch Alkalien und Wasser bei 180° zersetzt wird. Durch Chlor wird die Phtalylessigsäure, in Essigsäure suspendirt, in *Trichloracetophenon(ortho)carbonsäure* (Schmelzpunkt 144°) übergeführt, durch Ammoniak in *Phtalylacetamid.* Concentrirte Schwefelsäure entzieht der Phtalylessigsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbade Kohlensäure und Wasser und führt sie in einen gelben Körper $\left(C_6H_4\langle{}^{CO}_{C}\rangle C\right)$ über, welcher auch als Nebenproduct bei der Darstellung der Phtalylessigsäure auftritt. Natriumamalgam führt die Phtalylessigsäure in alkalischer Lösung in eine einbasische Säure über von der Zusammensetzung $C_{10}H_8O_4$ (Schmelzpunkt 150°). Der

Vorgang dabei ist folgender. Beim Lösen der Phtalylessigsäure in Alkali entsteht Benzoylessigcarbonsäure, welche durch Wasserstoff in

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH-CH_2-COOH \\ CO\end{matrix}\rangle O + H_2O,$$

d. h. ein inneres Anhydrid der *Benzhydrylessigcarbonsäure* mit 1 Mol. Wasser übergeht. Man kann letztere nicht in freiem Zustande erhalten, wohl aber ihre Salze. Das Baryumsalz:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH(OH)CH_2-COOba \\ COOba\end{matrix} + H_2O$$

verliert bei 100° ein halbes Molekül Wasser. Beim Erhitzen auf 220 bis 240° tritt aufser dem Krystallwasser noch ein zweites Molekül Wasser aus und die mit Salzsäure angesäuerte Lösung giebt nun einen pulverigen Niederschlag einer zweibasischen Säure, welche mit dem wasserfreien Anhydrid $C_{10}H_8O_4$ isomer ist. Es geht dabei die Gruppe $CH(OH)CH_2\text{-}COOH$ über in $CH{=}CH\text{-}COOH + H_2O$ und die neue Säure ist:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH{=}CH-COOH \\ COOH\end{matrix},$$

d. h. *Zimmtcarbonsäure*. Dieselbe nimmt zwei Atome Brom auf und bildet *Zimmtcarbonsäuredibromür*:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CHBr-CHBr-COOH \\ COOH\end{matrix}.$$

Mit Wasserstoff in statu nascendi vereinigt sie sich zu *Hydrozimmtcarbonsäure*:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2-COOH \\ COOH\end{matrix}.$$

Michael und Gabriel haben auch die Einwirkung des Natriumamalgams auf andere Derivate der Phtalylessigsäure studirt und gefunden, dafs wenn *Acetophenoncarbonsäure* mit $1^1/_2$procentigem Natriumamalgam behandelt wird, Salzsäure aus der Lauge ein Oel ausscheidet, welches mit Wasserdampf destillirt und mit Aether ausgeschüttelt werden kann. Es erstarrt unter 0° und schmilzt in der Handwärme. Seine Zusammensetzung ist:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH-CH_3\\ \quad\quad >O\\ CO\end{matrix}\right. .$$

Es wird weder von Ammoniak noch von kalter Alkalilauge gelöst. In Barytlösung löst es sich und Silberlösung fällt aus dieser Lösung feine Krystalle von $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)CH_3\\ COOAg\end{matrix}\right.$. Stärkere Reductionsmittel, wie rother Phosphor und Jodwasserstoffsäure, führen die Acetophenoncarbonsäure in *Aethylbenzoësäure* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\ COOH\end{matrix}\right.$ über.

S. Gabriel und A. Michael (1) haben in analoger Weise, wie auf Essigsäure- und Phtalsäureanhydrid auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure Natriumacetat einwirken lassen. Das Gemisch wird geschmolzen, bis die Entwicklung von Kohlensäure aufgehört hat. Der Rückstand, aus Nitrobenzol krystallisirt, ist *Aethinorthophenylendiketon* oder *Aethindiphtalyl* :

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle CH-CH\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4;$$

die Verbindung krystallisirt in gelben Nadeln, welche über 350° schmelzen. Sie löst sich beim Kochen mit verdünnter Kalilauge langsam; aus dieser Lösung fällt Salzsäure eine neue Säure, welche *Phenylenäthylenketoncarbonsäure* :

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-CH_2-CH_2-CO\\ COOH \qquad\quad HOOC\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

ist und aus dem Aethindiphtalyl durch Aufnahme von zwei Molekülen Wasser entsteht. Wird Aethindiphtalyl in essigsaurer Lösung mit Brom im zugeschmolzenen Rohr bei 100° behandelt, so werden zwei Wasserstoffatome durch Brom ersetzt, während zugleich ein Molekül Wasser aufgenommen wird. Die entstandene Verbindung ist :

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-CBr_2-CH\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4.\\ COOH\end{matrix}\right.$$

(1) Ber. 1877, 1559, 2199.

Beim Erwärmen mit Alkalien erleidet sie Zersetzung. Die *Phenylenäthylenketoncarbonsäure* oder *Aethylenbenzoylcarbonsäure* giebt beim Schmelzen ein Molekül Wasser ab und bildet ein Anhydrid (Schmelzpunkt 228 bis 230°); mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erhitzt liefert sie die *Aethylenbenzylcarbonsäure* :

$$C_6H_4\langle{}^{CH_2-CH_2-CH_2-CH_2}_{COOH\qquad HOOC}\rangle C_6H_4.$$

(Schmelzpunkt 196 bis 198°). Brom wirkt auf die Aethylenbenzoylcarbonsäure substituirend und giebt *Dibromäthylenbenzoylcarbonsäure*, welche in langen weifsen Prismen krystallisirt und unter Zersetzung bei 270 bis 272° schmilzt. Durch Natriumamalgam wird die Aethylenbenzoylcarbonsäure in das Anhydrid der *Aethylenbenzhydrylcarbonsäure* :

$$C_6H_4\langle{}^{CH-CH_2-CH_2-CH}_{CO}\rangle O \quad O\langle{}_{OC}\rangle C_6H_4$$

übergeführt. Dieser Körper bildet lange seideglänzende Nadeln, die bei 208 bis 210° schmelzen. Es gelang nicht, aus dieser Verbindung eine der Zimmtcarbonsäure analoge Verbindung zu erhalten.

J. Béchamp (1) berichtet, dafs die *Anhydride* von Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure sich beim Erhitzen mit den Oxyden von Calcium, Baryum, Blei und Quecksilber und Aethylenoxyd vereinigen. Hierzu machen E. Solvay und R. Lucion (2) einige Bemerkungen.

J. Béchamp (3) hat gezeigt, dafs *Säureanhydride* sich mit *Basenanhydriden* direct vereinigen können. Zur Darstellung der Verbindung von *Essigsäureanhydrid* mit wasserfreiem Baryt erwärmt man zunächst auf 100° in einem hermetisch verschlossenen Gefäfse, wobei sich die Masse aufbläht. Dann überläfst man sie 24 Stunden sich selbst, wobei sie ganz fest wird. Man

(1) Compt. rend. **85**, 799. — (2) Compt. rend. **85**, 1166. — (3) Ann. chim. phys. [5] **12**, 504.

verjagt im Oelbade das überschüssige Essigsäureanhydrid und löst dann in Wasser, welches das in fast theoretischer Menge entstandene Barymmacetat aufnimmt. Ebenso wirken Essigsäureanhydrid und Calciumoxyd auf einander ein, welche sich unter merklicher Wärmeentwicklung vereinigen; ein Ueberschufs des Säureanhydrids begünstigt die Reaction wesentlich. *Essigsäureanhydrid* und Quecksilberoxyd im Kochsalzbade erhitzt geben fast die theoretische Menge Quecksilberacetat; steigert man die Hitze bis 120°, so tritt Schwarzfärbung ein. Bleioxyd mit dem Anhydrid auf 140° erwärmt giebt neutrales Bleiacetat. *Buttersäureanhydrid* vereinigt sich mit Calciumoxyd bei 120° zu Calciumbutyrat. Wird Calciumoxyd mit *Capronsäureanhydrid* erhitzt, so löst sich nach und nach ersteres auf und die Masse bildet einen flüssigen, zähen Syrup. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Säureanhydrids und Waschen des trockenen Rückstands mit Aether erhält man reines Calciumcapronat. Die Einwirkung von Essig- und Buttersäureanhydrid auf Aethyloxyd gab keine scharfen Resultate. Béchamp kommt zu dem Resultat : *Eine Säure wird gebildet durch die Vereinigung des Sauerstoffs oder eines Metalloïdes mit einem einfachen oder zusammengesetzten Radical. Eine Base wird gebildet durch Vereinigung des Sauerstoffs oder eines Metalloïdes mit einem einfachen oder zusammengesetzten Metallradical.*

H. Hübner (1) hat eine Methode angegeben, *Basen* darzustellen durch Einwirkung von *Säurechloriden* auf Anilide. So liefert *Bernsteinsäurechlorid* mit *Acetanilid* das Chlorhydrat einer Base $C_{29}H_{28}N_4$, welche bei 132 bis 133° schmilzt. Das Chlorhydrat $C_{29}H_{28}N_4 . 2 HCl$ bildet farblose Nadeln. Das Nitrat ist in Wasser weniger löslich. Wie das Bernsteinsäurechlorid wirken andere Säurechloride. Das Moleculargewicht der Verbindungen kann durch die Dampfdichte nicht bestimmt werden.

O. Fischer (2) hat die Einwirkung der salpetrigen Säure auf *substituirte Säureamide* studirt. Er erhielt *Nitroso-*

(1) Ber. 1877, 2165. — (2) Ber. 1877, 959.

acetparatoluid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\NO\\N-C_2H_3O\end{matrix}\right.$ auf gleiche Weise, wie das Nitrosoacetanilid (1). Es schmilzt bei 80° unter Zersetzung, beim stärkeren Erhitzen verpufft es. *Nitrosoformanilid* $C_6H_5N\begin{matrix}-NO\\-CHO\end{matrix}$ schmilzt bei 39°. *Nitrosooxanilid* :

$$\begin{matrix}CO-HN-C_6H_5\\|\\CO-N\left\langle\begin{matrix}C_6H_5\\NO\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

schmilzt bei 86°.

F. Hofmeister (2) hat verschiedene *Amidosäuren* eingehender studirt, besonders bezüglich ihrer Reactionen. Er fand, dafs es möglich ist, die von Ihm untersuchten Säuren, Säureamide und ähnliche Körper, nach ihren Reactionen in gewisse Gruppen einzutheilen. So zeigen *Glycin, Sarkosin* und *Leucin* dasselbe Verhalten zu Ferrichlorid, Kupfersulfat, Kupferoxyd, Mercuro- und Mercurisalzen, durch welche letztere sie nicht gefällt werden. *Asparaginsäure* und *Glutaminsäure* zeigen dieselbe Reaction, geben aber mit Mercuro- und Mercurinitrat unlösliche Niederschläge. Das *Taurin* zeigt die Reactionen der ersten Gruppe nicht, sondern schliefst sich der zweiten Gruppe an. *Asparagin* zeigt das Verhalten des Glycins bis auf die Reaction mit Quecksilberchlorid. Die durch Zusatz von Kupfersulfat zur Lösung einer Amidosäure eintretende Blaufärbung rührt ohne Zweifel von einem entstandenen Kupfersalze her; dasselbe ist vom Eisenchlorid zu sagen. Letzteres wurde speciell bei der Asparaginsäure nachgewiesen. Kupferoxyd wird von keiner Amidosäure reducirt. *Asparaginsäure* und *Glutaminsäure* gaben mit Mercuronitrat die entsprechenden Salze, ebenso mit Quecksilberoxydsalzen und Natriumcarbonat. Beim Eintragen von Kupferhydroxyd in gesättigte Leucinlösung entsteht das Kupfersalz $(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$ in kleinen Schüppchen, welche mikroskopische rhombische Tafeln vorstellen. Dasselbe löst sich in 3045 Theilen

(1) JB. f. 1876, 735. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 75, 469; Ann. Chem. 189, 6.

kalten und 1460 Theilen heifsen Wassers, entgegen den Angaben Hüfner's (1). Das *Kupferasparagat* $C_4H_5CuNO_4 + 4^1/_2 H_2O$ bildet lockere Krystallmassen, welche in kochender verdünnter Essigsäure leicht löslich sind. Auf dieses Verhalten gründet Hofmeister ein Verfahren zur Reindarstellung der Asparaginsäure. Von den von Ritthausen (2) aufgeführten drei *Kupferglutaminaten* konnte Hofmeister nur das der Formel $C_5H_7CuNO_4 + 2^1/_2 H_2O$ entsprechende erhalten. Dasselbe löst sich in 3400 Theilen kalten und 400 Theilen heifsen Wassers. Leichter löslich ist es in Gegenwart von Säuren. Das *Tyrosinkupfer* $(C_9H_{10}NO_3)_2Cu$ bildet glänzende Nadeln. Es löst sich in 1230 Theilen kalten und 240 Theilen kochenden Wassers. Wenn in einem Gemenge von Amidosäuren Kupfersalze keine Ausscheidung hervorbringen, so liegt diefs wahrscheinlich daran, dafs die Amidosäuren sich unter einander zu salzartigen Verbindungen vereinigen. Betreffs der Lösungsfähigkeit für Kupferoxyd in alkalischer Lösung fand Hofmeister Folgendes :

Glycin :	1 Molekül löst ein halbes Atom Kupfer;
Sarkosin :	" " " " " " "
Leucin :	" " " " " " "
Asparaginsäure :	1 Molekül löst ein Atom Kupfer ;
Glutaminsäure :	1 Molekül löst ein halbes Atom Kupfer ;
Asparagin :	1 Molekül löst ein Atom Kupfer;
Tyrosin :	1 Molekül löst ein halbes Atom Kupfer.

Es ergeben sich daraus folgende Gesetze : 1) die Menge des gelöstbleibenden Kupfers ist von der Quantität der vorhandenen Amidosäure abhängig ; 2) das zur völligen Lösung erforderliche Mengenverhältnifs beider Substanzen läfst sich durch die Molekulargewichte oder deren einfachste Multiplen ausdrücken, der Lösungsvorgang ist somit Ausdruck eines chemischen, nicht blofs physikalischen Processes. Was die Constitution der Kupferverbindungen betrifft, so ist es wahrscheinlich, dafs sie Salze sind, welche das Natronsalz der Amidosäure als Basis, das Kupfer in der Form von Kupferhydroxyd als Säure enthalten, z. B. :

(1) JB. f. 1870, 796. — (2) Vgl. JB. f. 1866, 719 und f. 1869, 807.

$$\begin{array}{l} CO\text{-}ONa \\ | \\ CH\text{-}NH_2 . HO \\ | \qquad\qquad\quad \rangle Cu. \\ CH\text{-}NH_2 . HO \\ | \\ CO\text{-}ONa \end{array}$$

A. Bernthsen (1) hat gefunden, dafs die *Thiamide der Fettsäuren* durch Addition von Schwefelwasserstoff zu den Nitrilen entstehen. So bildet sich aus Schwefelwasserstoff und Acetonitril das *Acetothiamid* $CH_3\text{-}C\langle^{S}_{NH_2}$. Dasselbe krystallisirt in farblosen Tafeln oder Prismen anscheinend des monoklinen Systems, schmilzt bei 107,5 bis 108,5° und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Quecksilberchlorid bildet es eine in weifsen Nadeln krystallisirende Verbindung.

H. Leo (2) hat *substituirte Thiamide* dargestellt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Imidchloride. So entsteht das *Thiobenzanilid* $C_{13}H_{11}NS$, wenn Benzanilidchlorid mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Es bildet schwefelgelbe, bei 95 bis 97° schmelzende Tafeln. Auf analoge Weise bildet sich das *Thiobenztoluidid* (Schmelzpunkt 128,5 bis 129,5°) und das *Thiacetanilid*, welches in hellgelben, bei 74,5 bis 76° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die substituirten Thiamide verhalten sich wie schwache Säuren. Jod wirkt auf Thiobenzanilid nicht ein. Beim Erhitzen mit wässeriger Salzsäure bildet sich Benzoësäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Mit alkoholischer Kalilauge auf 150° im zugeschmolzenen Rohr oder mit Bleioxyd erhitzt geht es in *Benzanilid* über. Salzsaures Anilin bildet, mit Thiobenzanilid geschmolzen, *Benzenyldiphenylamidin*. Wird das Thiobenzanilid für sich erhitzt, so entweicht Schwefelwasserstoff und entsteht ein Körper $C_{27}H_{20}N_2S_2$.

V. v. Richter (3) ging in Seinen Versuchen, die *Aethylenoxydcarbonsäure* darzustellen, vom Epichlorhydrin aus und suchte zunächst den Acetyläther des Epihydrinalkohols darzustellen.

(1) Ber. 1877, 38. — (2) Ber. 1877, 2133; vgl. JB. f. 1876, 793. — (3) Ber. 1877, 679.

Derselbe ensteht jedoch weder beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit trockenem Natriumacetat, noch bei Anwendung von absolutem Alkohol als Verdünnungsmittel. Es bildet sich bei letzterer Reaction Essigsäureäthyläther und *Diglycid* $(C_3H_6O_2)_2$ neben Polyglyciden.

E. Erlenmeyer (1) hat Seine Ansicht [vgl. (4) und (5)], dafs die *α-Hydroxysäuren* der Fettreihe bei der Oxydation zunächst durch Wasser in Gegenwart von Schwefelsäure in einen Aldehyd, resp. ein Keton und Ameisensäure gespalten werden und dafs erst danach der Aldehyd oder das Keton zu einer Fettsäure und die Ameisensäure zu Kohlensäure oxydirt werden, bei der *α-Hydroxycapronsäure*, der *α-Hydroxycaprylsäure* und der *Diäthylglycolsäure* bestätigt gefunden. Die *β-Hydroxysäuren* scheinen sich analog den *α*-Verbindungen zu verhalten.

E. Erlenmeyer (2) fand, dafs die *Gährungscapronsäure* durch Chromsäuregemisch in Bernsteinsäure und Essigsäure, die *Normalheptylsäure* in Bernsteinsäure und Propionsäure gespalten wird.

N. Ley (3) setzte Seine (4) Untersuchungen über die Oxydation der *secundären Oxysäuren der α-Reihe* fort und fand im Gegensatz zu den Angaben Markownikoff's (5), dafs die *α-Hydroxybuttersäure* bei der Oxydation Kohlensäure, Propylaldehyd und Propionsäure liefert. Die *Isopropyloxyessigsäure* wird in Kohlensäure, Isopropylaldehyd und Isobuttersäure gespalten.

N. Ley (6) hat aus dem Valeral mittelst Blausäure und Salzsäure eine Säure dargestellt, welche mit der *Leucinsäure* identisch zu sein scheint, aber einen anderen Schmelzpunkt (54 bis 55°) besitzt. Die Säure wird durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu Kohlensäure, einer Säure $C_5H_{10}O_2$ und Valeral oxydirt. Eine andere *Oxycapronsäure* (wahrscheinlich CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH(OH)-COOH) liefert ebenfalls bei der Oxydation einen Aldehyd, Kohlensäure und eine Valeriansäure.

(1) Ber. 1877, 635. — (2) Ber. 1877, 637. — (3) Ber. 1877, 230 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 27, 501 (Corresp.). — (4) JB. f. 1874, 547. — (5) JB. f. 1875, 503. — (6) Ber. 1877, 231 (Corresp.).

Ley hat ferner die aus normaler Heptylsäure dargestellte *Oxyheptylsäure* untersucht, welche bei 65° schmilzt. Ueber Schwefelsäure geht sie wahrscheinlich in ein Anhydrid über. Bei der Oxydation liefert sie einen Aldehyd, eine Capronsäure und Kohlensäure. Die *α-Hydroxycaprylsäure* wird durch Oxydation in Oenanthol, eine Heptylsäure und Kohlensäure gespalten. Aus der optisch activen Valeriansäure ist von Ley eine Oxysäure erhalten worden, welche verschieden von der Isopropyloxyessigsäure und wahrscheinlich identisch mit der Methyl-β-oxybuttersäure ist.

V. Merz und J. Tibiriçá (1) empfehlen zur Darstellung von *Ameisensäure* Ueberleiten von Kohlenoxyd über auf 200 bis 250° erhitzten Natronkalk.

S. Gabriel (2) empfiehlt zur Darstellung des *Orthoameisensäureäthyläthers* Einwirkenlassen von Chloroform auf Natriummercaptid. — Wird eine wässerige Lösung von Natriumphenylmercaptid mit Chloroform erhitzt, so bildet sich statt des zu erwartenden geschwefelten Salicylaldehyds der *Orthothioameisensäurephenyläther* (Schmelzpunkt 39,5°), welcher durch rauchende Salzsäure beim Kochen nicht angegriffen, bei 100° im geschlossenen Rohr dadurch in Phenylmercaptan und Ameisensäure gespalten wird. Oxydationsmittel führen ihn in Phenyldisulfid über.

Lunge (3) berichtet über eine von Watson Smith ausgeführte Untersuchung über die reciproke Zersetzung von Oxalaten und Carbonaten (Einwirkung oxals. Alkalien auf kohlens. Erden und kohlens. Alkalien auf oxals. Erden).

H. Welde (4) berichtete weiter (5) über *Sulfodicarbonsäuren*. Erwärmt man die Verbindung $CO{OC_2H_5 \atop SK}$ mit Aethylenbromid mehrere Stunden am Rückflußkühler, so scheidet sich reichlich Kaliumbromid ab. Aus der überstehenden Flüssigkeit fällt nach dem Zusatz von Wasser ein Oel aus; dasselbe

(1) Ber. 1877, 2117. — (2) Ber. 1877, 185. — (3) Ber. 1877, 1275 (Corresp.), 1603 (Corresp.); Chem. Soc. J. 1877, **2**, 245. — (4) J. pr. Chem. [2] **15**, 43. — (5) JB. f. 1876, 514.

ist *Disulfäthylendicarbonsäureäthyläther*, entstanden nach der Gleichung :

$$2\left(CO_{SK}^{OC_2H_5}\right) + C_2H_4Br_2 = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ {}^{S}_{S}\!\!>\!C_2H_4 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,KBr.$$

Er besitzt einen unangenehmen Geruch, ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Mercaptan. Mit Kaliumäthylat zerfällt dieser Körper in äthylkohlens. Kalium und Aethylensulfhydrat :

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ {}^{S}_{S}\!\!>\!C_2H_4 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,KOH = 2\,CO\begin{matrix} OC_2H_5 \\ \\ OK \end{matrix} + C_2H_4(SH)_2,$$

mit alkoholischem Ammoniak in Aethylurethan und Aethylensulfhydrat :

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ {}^{S}_{S}\!\!>\!C_2H_4 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,NH_3 = 2\,CO\begin{matrix} OC_2H_5 \\ \\ NH_2 \end{matrix} + C_2H_4(SH)_2.$$

Durch Behandeln von äthyltrisulfocarbonsaurem Kalium mit Aethylenbromid hat Welde ferner ein Oel bekommen, welches wahrscheinlich *Disulfäthylentetrasulfodicarbonsäureäthyläther*

$$\begin{matrix} CSSC_2H_5 \\ {}^{S}_{S}\!\!>\!C_2H_4 \\ CSSC_2H_5 \end{matrix}$$

ist.

Th. Wilm (1) erhielt durch Einwirkung des *Chlorkohlensäureäthyläthers* auf alkoholisches Kaliumcyanat *Allophansäureäther*; es wurde Ihm entgegengehalten, dafs der *Chlorkohlensäureäther* nur durch Freimachen der *Cyansäure* wirke.

Bringt man nach P. Bäfsler (2) *Chlorkohlensäureäther* mit in absolutem Aether vertheiltem Natriumcyamid zusammen, so erhält man unter starker Erwärmung nach acht- bis zwölftägigem Digeriren eine breiige Masse. Man trennt die Flüssigkeit von

(1) Ber. 1877, 1740 (Corresp.). — (2) J. pr. Chem. [2] 16, 125.

der festen Masse, die im Wesentlichen aus Kochsalz und Dicyandiamid besteht, destillirt den Aether ab und setzt den Rückstand der Kälte aus. Es krystallisirt *Cyamidodikohlensäureäther* aus. Wird die davon befreite Flüssigkeit mit der zehnfachen Menge Wasser geschüttelt, filtrirt und mit Calciumchlorid gesättigt, so wird *Cyamidokohlensäureäther* als Oel abgeschieden, während Cyanamid und Dicyandiamid in Lösung bleiben. Der *Cyamidodikohlensäureäther* bildet prachtvolle seideglänzende Prismen und ist durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Er schmilzt bei 32,8° und ist in Wasser völlig unlöslich. Mit Wasser von 50° geschüttelt zersetzt er sich unter Entwicklung von Kohlensäure. Man kann den Aether als Cyanamid betrachten, in welchem beide Wasserstoffatome durch die Gruppen $COOC_2H_5$ vertreten sind :

$$N\begin{cases}H\\H\\CN\end{cases} \qquad\qquad N\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\\CN\end{cases}$$

Cyanamid — Cyamidodikohlensäureäther.

Wird Cyamidodikohlensäureäther erhitzt, so färbt er sich bei 100° gelb, später braun, unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure. Bei 150° destillirt Cyansäureäther über, gemengt mit geringen Mengen eines Oeles; bei höherer Temperatur geht ein zähes grünes Oel über, welches basische Eigenschaften besitzt. Im Retortenhalse setzen sich Krystalle von Cyanursäureäther fest. Die Hauptzersetzung findet nach der Gleichung statt :

$$N\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\\CN\end{cases} = 2\,CNOC_2H_5 + CO_2.$$

Beim Erhitzen mit Wasser spaltet sich der Cyamidodikohlensäureäther in Cyanamid, Alkohol und Kohlensäure. Der Procefs verläuft in zwei Phasen :

$$\text{I.}\quad N\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\\CN\end{cases} + H_2O = N\begin{cases}H\\COOC_2H_5\\CN\end{cases} + C_2H_5OH + CO_2$$

Cyamidokohlensäureäther.

$$\text{II.}\quad N\begin{cases}H\\COOC_2H_5\\CN\end{cases} + H_2O = N\begin{cases}H\\H\\CN\end{cases} + C_2H_5OH + CO_2.$$

Wird der Aether mit Natriumalkoholat im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt, so entsteht neben äthylkohlensaurem Natron *Natriumcyamidokohlensäureäther* (1). Derselbe krystallisirt in weifsen atlasglänzenden Nadeln, welche bei 241° schmelzen; bei höherer Temperatur zersetzt er sich unter Ausstofsung weifser Dämpfe. Es bilden sich Cyansäureäther, Cyannatrium und andere Zersetzungsproducte. *Kaliumcyamidokohlensäureäther* bildet sich, wenn Cyamidodikohlensäureäther mit alkoholischem Kali zusammengebracht wird unter starker Erwärmung:

$$N\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\\CN\end{cases} + 3\,KOH = N\begin{cases}K\\COOC_2H_5\\CN\end{cases} + CO_3K_2 + H_2O + C_2H_5OH.$$

Derselbe krystallisirt in bei 199° schmelzenden weifsen Nadeln. Die wässerige Lösung des Cyamidokohlensäureäthers oder der Kaliumverbindung giebt mit Silberlösung *Silbercyamidokohlensäureäther* als weifse, leicht grau werdende, in heifsem Wasser zu Tropfen schmelzende Masse. *Basischer Kupfercyamidokohlensäureäther* entsteht, wenn eine concentrirte wässerige Lösung der Natriumverbindung mit Kupferacetat versetzt wird:

$$N\begin{cases}Na\\COOC_2H_5\\CN\end{cases} + Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O = N\begin{cases}CuOH\\COOC_2H_5\\CN\end{cases} + NaC_2H_3O_2 + C_2H_4O_2.$$

Derselbe ist in Wasser unlöslich, verdünnte Essigsäure löst ihn leicht. *Cyamidokohlensäureäther* bildet sich, wenn zu der concentrirten Lösung der Kaliumverbindung so viel verdünnte Schwefelsäure gesetzt wird, dafs saures schwefels. Kali entsteht:

$$N\begin{cases}K\\COOC_2H_5\\CN\end{cases} + H_2SO_4 = N\begin{cases}H\\COOC_2H_5\\CN\end{cases} + KHSO_4.$$

Der Aether schwimmt als Oel oben auf. Er reagirt stark sauer und brennt mit blafsvioletter Flamme. Mit Wasser gekocht zerfällt er in Cyanamid, Alkohol und Kohlensäure. Er ist sehr zersetzlich. Salzsäuregas ruft in der ätherischen Lösung des

(1) Die von Bäfsler für diese Reaction aufgestellte Gleichung ist unrichtig.

Aethers eine krystallinische Abscheidung hervor von salzs. Cyamidokohlensäureäther :

$$N\begin{cases}H\\COOC_2H_5, 2HCl,\\CN\end{cases}$$

welcher beim Kochen mit Wasser in Allophansäureäther übergeht :

$$N\begin{cases}H\\COOC_2H_5, 2HCl\\CN\end{cases} + H_2O = CO\begin{cases}N\begin{matrix}COOC_2H_5\\H\end{matrix}\\NH_2\end{cases} + 2HCl.$$

Aethylcyamidokohlensäureäther :

$$N\begin{cases}C_2H_5\\COOC_2H_5\\CN\end{cases}$$

entsteht, wenn die Kaliumverbindung mit Aethyljodid bei 150° erhitzt wird. Derselbe ist eine bei etwa 213° siedende wasserhelle Flüssigkeit.

Nach E. Drechsel (1) geht nicht nur *carbaminsaures Ammon* in wässeriger Lösung in kohlensaures Ammon über, sondern umgekehrt auch letzteres in ersteres. Diefs ist auch der Grund, dafs Kalklösungen mit kohlensaurem Ammon gefällt nach längerer Zeit noch Calciumcarbonat fallen lassen, indem ein Theil des kohlens. Ammons in carbamins. Ammon übergegangen ist, welches sich nach einiger Zeit wieder in kohlens. Ammon verwandelt. Von carbamins. Salzen stellte Derselbe dar : den *carbamins. Kalk*, $2(NH_2COO)_2Ca + H_2O$. Er erhielt denselben, indem Er zu concentrirtem wässerigem Ammoniak Kohlensäure leitete und von Zeit zu Zeit Kalkmilch zufügte, bis die Flüssigkeit begann kleine Krystalle abzuscheiden. Dann wurde in absolutem Alkohol filtrirt und die ausgeschiedene krystallinische Masse schnell abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und durch einen Luftstrom getrocknet. In Wasser löst sich das Salz vollständig, beginnt aber schon nach wenig Minuten Calciumcarbonat abzuscheiden; beständiger ist die Lösung, sobald sie freies Ammoniak enthält. Beim Erhitzen bildet das Salz keinen Harn-

(1) J. pr. Chem. [2] **16**, 180; vgl. diesen Bericht S. 245.

stoff, es entsteht ein krystallinisches Sublimat, der Rückstand besteht aus carbamins. und kohlens. Kalk. Mit absolutem Alkohol auf 150° erhitzt bildet es wasserfreies carbamins. Salz, welches sich erst bei sehr hoher Temperatur in Wasser, Kohlensäure und Calciumcyamid $CaCN_2$ zersetzt. Auf gleiche Weise wie das Kalksalz kann man das *Strontiumsalz* darstellen. Dasselbe bildet weiſse glänzende Blättchen, ist wasserfrei und zersetzt sich in wässeriger Lösung noch schneller als das Kalksalz. Das *Baryumsalz* wurde nur in Lösung erhalten, dagegen scheint es mit Baryumchlorid ein Doppelsalz $(NH_2CO_2)_2Ba + BaCl_2$ zu geben. Ein Lithionsalz wurde nicht erhalten. Das *Natriumsalz* wurde aus carbamins. Ammon mit Natriumalkoholat dargestellt. Es krystallisirt in Prismen. Beim Erhitzen entsteht neben Ammoniak resp. carbamins. Ammon cyansaures Natron :

$$NH_2COONa = NCONa + H_2O.$$

Das *Kaliumsalz* bildet zerflieſsliche Nadeln oder Prismen, beim Erhitzen verhält es sich wie das Natronsalz. Das *Thalliumsalz* konnte nicht erhalten werden.

A. Fleischer und W. Hankó (1) haben die Producte der trockenen Destillation von *xanthogensauren Salzen* untersucht. Die trockenen *Kalium- und Natriumsalze* liefern Schwefelkohlenstoff, Aethylmonosulfid, Aethyldisulfid und Kohlenoxysulfid, die wasserhaltigen Salze dagegen Mercaptan, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, beide Schwefeläthyle, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Der Rückstand bestand wesentlich aus kohlensauren Salzen. Das *Bleixanthogenat* liefert dieselben Producte wie die trockenen Alkalisalze. Fleischer und Hankó schlieſsen, daſs das von Couërbe bei der Destillation von Xanthogenaten aufgefundene Xanthurin ein Gemenge beider Schwefeläthyle, das Xanthingas aber Kohlenoxysulfid gewesen sei.

T. L. Phipson (2) hat eine Reihe von *Xanthaten* beschrieben. Das xanthogensaure *Kupfer*oxydul bildet einen orangegelben

(1) Ber. 1877, 1298. — (2) Compt. rend. 84, 1459.

glänzenden Niederschlag, wenn Kupfersalze mit Kaliumxanthogenat versetzt werden. Er ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Salpetersäure löst ihn sehr leicht auf. Im trockenen Zustande verbrennt dieses Salz wie Zunder. Es ist in Ammoniak unlöslich und dieser Umstand dient zur Trennung des Kupfers von solchen Metallen, deren Xanthogenate in Ammoniak löslich sind. *Nickel- und Kobaltxanthogenat* unterscheiden sich besonders durch ihr Verhalten zu Ammoniak. Ersteres ist leicht löslich, letzteres unlöslich in demselben. Das *Zinksalz* ist leicht löslich in Ammoniak.

J. Kanonnikoff und M. Saytzeff (1) empfehlen zur *Darstellung* des *Essigsäureanhydrids*, Acetylchlorid auf Eisessig in der Wärme einwirken zu lassen.

L. Patrouillard (2) erhielt das *Magnesiumacetat* in Krystallen, indem Er Magnesiumcarbonat in Essigsäure, welche allmählich mit Wasser versetzt wurde, löste und die neutrale Lösung über Schwefelsäure setzte. Alkohol scheidet aus der Lösung des Acetats eine flüssige Schicht ab, welche krystallinisch erstarrt. Die Krystalle sind in feuchter Luft zerfließlich, in trockener verwittern sie. Eine wässerige Lösung des Salzes, in offenen Gefäßen aufbewahrt, trübt sich, indem eine Gährung eintritt. Es entsteht dabei Magnesiumcarbonat und geringe Mengen Ameisensäure, vielleicht auch Methylalkohol.

A. Villiers (3) hat *saure Salze der Essigsäure* dargestellt. Das saure *Natriumacetat* $C_2H_3NaO_2 + C_2H_4O_2$ erhielt Er, indem Er 2 Thl. Natriumacetat in 2 Thl. Essigsäure und 2 bis 3 Thl. Wasser löste. In der Kälte schied sich dann das Salz in schönen, dem cubischen Systeme angehörenden Krystallen aus, welche in der Hitze leicht den größten Theil ihrer Essigsäure verlieren. Das Salz ist wasserfrei, wie Lescoeur (4) gezeigt und Villiers zugestanden hat. Ein Salz $5\,C_2H_3NaO_2, 4\,C_2H_4O_2, 6\,H_2O$ entstand, wenn 1 Thl. Natriumacetat in 1 Thl. Essigsäure

(1) Ann. Chem. **185**, 192; vgl. JB. f. 1876, 514. — (2) Compt. rend. **84**, 553; Ber. 1877, 732 (Corresp.). — (3) Compt. rend. **84**, 774; **85**, 755, 1234. — (4) Compt. rend. **84**, 1029; vgl. JB. f. 1874, 558; f. 1875, 508.

und 2 Thl. Wasser gelöst wurde. Es bildete kleine Prismen. Die Verbindung $C_2H_3O_2Na$, $2\,C_2H_4O_2$, H_2O, das Hydrat eines Triacetats, schied sich aus einem Gemisch von 1 Thl. Natriumacetat, 3 Thl. Essigsäure und 1 Thl. Wasser in klinorhombischen Prismen aus. Das Salz $4\,C_2H_3NaO_2$, $C_2H_4O_2$, $11\,H_2O$ bildet kleine Prismen. Die Verbindung $5\,C_2H_3O_2Na$, $2\,C_2H_4O_2$, $13\,H_2O$ entsteht, wenn 2 Thl. Natriumacetat in 1 Thl. Essigsäure und 3 Thl. Wasser gelöst werden. Das saure *Kalk*salz $(C_2H_3O_2)_2Ca$, $C_2H_4O_2$, H_2O erhält man, wenn man gleiche Volumina von Essigsäure und einer gesättigten Lösung von Calciumacetat vermischt. Neutrale Acetate nehmen in einer Essigsäureatmosphäre an Gewicht zu. Villiers stellte noch saure Acetate des *Strontiums* in verschiedenen Modificationen dar, dagegen nur ein Acetat des *Baryums*, *Kupfers* und *Mangans*. Es gelang nicht, ein saures Bleiacetat darzustellen.

Nach Demselben (1) krystallisirt das *saure essigs. Natrium* $NaC_2H_3O_2 . C_2H_4O_2 . H_2O$ in regulären Octaëdern, die bisweilen Flächen des Ikositetraëders zeigen.

Zur Darstellung des *Liquor ferri acetici* empfiehlt G. Mankiewicz (2) den durch Ammoniak hervorgebrachten Niederschlag von Eisenhydroxyd auf einem Colatorium bei mindestens -5^0 24 Stunden stehen zu lassen, so dafs er ausfriert. Bringt man ihn dann in Stubentemperatur, so thaut er allmählich auf und das Wasser läuft ab. Man erhält dann ein sich in verdünnter Essigsäure leicht lösliches Eisenhydroxyd.

C. Hell und O. Mühlhäuser (3) haben beobachtet, dafs Brom mit *Essigsäure* in Gegenwart geringer Mengen Schwefelkohlenstoff ein Product giebt von der Formel $C_2H_4O_2 . Br_2$. Dasselbe krystallisirt in orangerothen Nadeln oder dicken morgenrothen Prismen, welche sehr zerfliefslich sind und bei 36 bis 37^0 schmelzen. In Wasser lösen sie sich unter Abscheidung von Brom und starker Kälteerzeugung auf. In Aether, Al-

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 407. — (2) Arch. Pharm. 7, 510; vgl. S. 265. — (3) Ber. 1877, 2102; vgl. Steiner, JB. f. 1874, 559.

kohol, Benzol und Eisessig sind sie löslich, unter theilweiser Bildung von Bromsubstitutionsverbindungen dieser Körper. Im Wasserbad erhitzt findet Dissociation, zuletzt aber Bildung von Bromwasserstoff und Bromessigsäure statt. Der Schwefelkohlenstoff wirkt bei dieser Reaction nur katalytisch und das entstandene Product ist entweder eine molekulare, oder eine atomistische Verbindung, in letzterem Falle :

$$H_3C\text{-}C\begin{matrix}\nearrow Br\\ -OBr.\\ \searrow OH\end{matrix}$$

Nach Fr. Kessel (1) entsteht beim Erhitzen von *Aethylidenchlorüracetat* mit Brom auf 100 bis 103° ein *zweifach-gebromter Essigsäureäthyläther* $CH_3\text{-}CO\text{-}OCHBr\text{-}CH_2Br$, welcher bei 130 bis 135° unter vermindertem Luftdruck siedet. Derselbe löst sich in kochendem Wasser unter Bildung von etwas Aldehyd, Essigsäure, Bromwasserstoff und Crotonaldehyd. Von Chlor wird das Aethylidenchlorüracetat erst bei Gegenwart von Jod bei 120° angegriffen. Es entsteht ein *dreifach-gechlorter Essigäther*, wahrscheinlich $CH_3\text{-}COO\text{-}CHCl\text{-}CHCl_2$.

Nach R. Anschütz (2) wirkt siedendes *Acetylchlorid* auf Isobernsteinsäure, Dibrombernsteinsäure, Fumarsäure und Terephtalsäure nicht ein. Leicht dagegen läſst sich damit aus Camphersäure das bei 216 bis 217° schmelzende Camphersäureanhydrid erhalten. Oxalsäure wird vollständig in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser gespalten. Um die Frage zu entscheiden, ob bei der Einwirkung von Chloriden einbasischer Säuren auf die Hydrate zweiatomiger zweibasischer Säuren sich das Anhydrid der zweibasischen und die einbasische Säure bildet, oder daneben auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Chlorid das Anhydrid der einbasischen, hat Anschütz folgende Versuche angestellt : *Benzoylchlorid und wasserfreie Oxalsäure* lieferten Benzoësäureanhydrid (Siedepunkt 347° uncorr., 360° corr.). *Succinylchlorid und Bernsteinsäure* lieferten Bernsteinsäureanhydrid. — *Acetylchlorid und Benzoësäure* gaben kein

(1) Ber. 1877, 1994. — (2) Ber. 1877, 1881; vgl. S. 657 u. 659.

glattes Resultat. Beim Vertauschen des Chlorids mit *Essigsäureanhydrid* bildete sich Benzoësäureanhydrid. Ebenso wirkte *Essigsäureanhydrid* auf zweibasische Säuren ein. Es gelang, die Anhydride der Diphensäure, Bernsteinsäure, Phtalsäure und Camphersäure darzustellen. Auf Dibrombernsteinsäure wirkt Essigsäureanhydrid unter Bildung von Acetylbromür, Essigsäure und *Monobrommaleïnsäureanhydrid.*

H. Bücking (1) bestimmte die Krystallform des *Acetanilids.* Die Krystalle sind tafelförmig und gehören dem rhombischen Systeme an. Verhältnifs der Achsen a : c = 0,8488 : 2,0670. Formen : c = 0 P, a = $\infty\bar{P}\infty$, o = P, q = $^1/_2\breve{P}\infty$; Spaltbarkeit vollkommen nach c. Optische Achsenebene b.

Mischt man nach M. Nencki (2) ein Molekül *Chloressigsäure* mit drei Molekülen Rhodanammonium in Wasser und erwärmt auf 70°, so tritt stürmische Reaction ein. Es entweichen Blausäure, Rhodanwasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxysulfid und wenig Schwefelwasserstoff und nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von gelben sechsseitigen Tafeln und Prismen von der Formel $C_3H_3NS_2O$. Nencki nennt diese Verbindung *Rhodaninsäure.* Mit Metallsalzen giebt dieselbe meist schwerlösliche Niederschläge basischer Salze. Das Kupfersalz $(C_3H_2NS_2O)_2Cu + H_2O$ ist ein amorpher gelbgrüner Niederschlag. Wird derselbe mit heifser Salzsäure übergossen, so löst er sich mit gelbrother Farbe auf und beim Erkalten krystallisirt eine Verbindung $(C_3H_3NS_2O)_2CuCl$ aus. Bleilösungen und Silbersalze scheinen mehrere Verbindungen abzuscheiden. Mit Ammoniak bildet die Rhodaninsäure keine Verbindung. Wird Rhodaninsäure in heifser Lösung mit Eisenchlorid versetzt, so entsteht ein brauner Niederschlag, der bald braunroth wird. Es entweicht Kohlenoxysulfid. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgezogen, verdunstet, mit Ammoniak aufgenommen und mit Salzsäure gefällt. Er bildet einen rothen Farbstoff : das Rhodaninroth von der Formel $C_9H_5N_3S_5O_3$. Die

(1) Zeitschr. Kryst. **1**, 304. — (2) J. pr. Chem. [2] **16**, 1; vgl. S. 332.

Lösungen in Alkalien sind prächtig roth. Der in Alkohol unlösliche Theil des Rohproducts enthält einen braunen Farbstoff, der sich in Alkali mit violetter Farbe löst. Beide Farbstoffe werden von Seide und Wolle direct fixirt. Wird Chloressigsäure mit freier Sulfocyansäure erwärmt, so erhält man neben Rhodaninsäure wasserhelle Krystalle von *Carbaminsulfoessigsäure* $C_3H_5NSO_3$. Dieselbe schmilzt bei 143° und zersetzt sich dann unter Bildung von Cyansäure und Sulfoglycolsäure. Die wässerige Lösung der Carbaminsulfoessigsäure giebt mit Bleiacetat einen allmählich entstehenden weifsen Niederschlag der Bleisulfoglycolsäre, der beim Erwärmen in bleisulfoglycolsaures Blei übergeht, welches von Claesson (1) erhalten wurde. Betreffs der an diese Arbeiten geknüpften theoretischen Betrachtungen müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen. Im Anschlufs an diese Arbeit hat J. H. Jäger (2) *Monochloressigsäure* auf *Rhodansalze der aromatischen Monamine* einwirken lassen. *Anilin* in absolutem Alkohol gelöst, dazu die nöthige Menge Rhodanammon gesetzt und mit Monochloressigsäure zusammengebracht giebt beim Erwärmen eine lebhafte Reaction. Es scheiden sich Krystalle aus, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Kochen mit Aether, in welchem sie schwer löslich sind, gereinigt werden. Sie sind nach der Formel $C_9H_{10}N_2SO_2$ zusammengesetzt und entstehen nach der Gleichung :

$$C_6H_5NH_2 + CSNH + CH_2ClCO_2H = C_9H_{10}N_2SO_2 + HCl.$$

Concentrirte Essigsäure ist ohne Wirkung auf die Substanz, eben so Essigsäureanhydrid. Mit Eisensalzen färbt sie sich gelb. Der Schmelzpunkt liegt bei 148 bis 152°. Analog wie das Anilin verhält sich das *Toluidin*. Der entstandene Körper ist $C_{10}H_{12}N_2SO_2$ und gleicht dem Anilinderivat aufserordentlich; der Schmelzpunkt liegt zwischen 176 und 182°. Wird das Anilinproduct mit Schwefelsäure gekocht, so wird es zersetzt, indem Monophenylharnstoff $C_7H_8N_2O$ und Sulfoglycolsäure

(1) Vgl. den folgenden Artikel. — (2) J. pr. Chem. [2] 16, 17.

$CH_2(HS)COOH$ entsteht. Das Toluidinproduct liefert den *Toluylharnstoff* $C_8H_{10}N_2O$ neben Sulfoglycolsäure.

P. Claesson (1) stellte die *Rhodanessigsäure* dar durch Behandeln des *monochloressigsauren Natrons* mit *Rhodankalium*. Die *Rhodanessigsäure* kann aus ihren Salzen nicht auf gewöhnliche Weise dargestellt werden. Man gewinnt sie durch Zersetzen des Natriumsalzes mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether. Das *Natriumsalz* $NaOOC-CH_2-SCN + H_2O$ krystallisirt in Prismen, das *Kaliumsalz* in rhombischen Tafeln, eben so das Barymsalz. Das *Amid* bildet lange farblose Nadeln, der *Aethyläther* siedet bei 225° unter Zersetzung und giebt beim Erhitzen mit Jodäthyl *Sulfocyanäthyl und Jodessigsäure*. Die Salze der *Rhodanessigsäure* gehen in wässeriger Lösung mit Silber-, Quecksilber- oder Kupfersalzen zusammengebracht in *Thioglycolsäure* $HOOC-CH_2-SH$ über. Wird die *Rhodanessigsäure* aus ihren Salzen durch Säuren frei gemacht, so nimmt sie Wasser auf und bildet *Carbaminthioglycolsäure* $HO-OC-CH_2-S-CONH_2$. Dieselbe krystallisirt in rhombischen Prismen oder rechtwinkeligen Tafeln und schmilzt bei 132 bis 134° unter Zersetzung. Es bilden sich dabei *Senfölessigsäure und Thioglycolsäure*. Salpetersäure oxydirt sie zu *Sulfoessigsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure und Ammoniak*. Mit Metallsalzen wird sie zu Salzen der *Thioglycolsäure*, Kohlensäure und Ammoniak zersetzt. Die Säure oder ihr *Methyläther* bildet mit *Methylalkohol und Methyljodid* bei 110° *Trimethylsulfinjodid*.

Zur Darstellung der *Senfölesigsäure* empfiehlt Derselbe (2), *Sulfocarbamid und Chloressigsäure* in alkoholischer Lösung zusammen zu bringen, oder aber den *rhodanessigsauren Amyläther* mit rauchender Salzsäure zu behandeln. Die *Senfölessigsäure* ist leicht in warmem, schwer in kaltem Wasser löslich. Schmelzpunkt 125 bis 126°. Salpetersäure oxydirt sie zu *Schwefelsäure* und *Oxalsäure*. Brom zersetzt sie zu Kohlensäure, Ammoniak,

(1) Ber. 1877, 1346. — (2) Ber. 1877, 1352.

Bromessigsäure, Sulfoessigsäure und Schwefelsäure. Alkalien entwickeln daraus Ammoniak. Die *Senfölessigsäure* ist eine schwache Säure, die Salze sind in Wasser löslich, mit Ausnahme des Silber- und Quecksilbersalzes. Mit Silbernitrat im Ueberschufs versetzt bildet sie die Verbindung $NH_4 . O . COCH_2 . S . Ag + AgO . NO_5$, *silberthioglycolsaures Ammoniumoxyd mit salpetersaurem Silberoxyd.*

C. O. Cech (1) erhielt *Monochloracetanilid* durch Erhitzen von monochloressigs. Anilin mit Phosphorsäureanhydrid. Er fand den Schmelzpunkt wie P. J. Meyer (2) bei 134°. Beim Kochen mit Alkalien entwickelt sich Isocyanphenyl.

C. O. Cech und P. Schwebel (3) machten eine Mittheilung über *Dichloressigsäure.* Sie empfehlen bezüglich der Darstellung des Aethers derselben, das Reactionsproduct zwischen Chloralhydrat und Cyankalium sogleich nach beendigter Reaction in Wasser zu gießen, um die Bildung brauner Zersetzungsproducte zu vermeiden. Sie erhielten anfangs nur 20 g reinen Aether aus 100 g Chloralhydrat, später (4) bei Anwendung reinen Cyankaliums 60 g; fast dieselbe Ausbeute (65 g) erzielten Pinner und Fuchs (5), eine noch höhere Wallach (6), Welcher alle auf die Darstellung des Dichloressigäthers bezüglichen Verhältnisse nochmals darlegt. Die Verseifung des Aethers bewirken Cech und Schwebel durch Erhitzen mit concentrirter wässeriger Salzsäure auf 120°. *Dichloressigs. Anilin* $C_6H_7N . C_2H_2Cl_2O_2$ bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, feine glänzende, bei 125° schmelzende und sublimirbare Nadeln. Durch concentrirte Natronlauge wird dasselbe schon in der Kälte zersetzt, durch verdünnte erst beim Kochen, wobei ein Theil unter Bildung von *Isocyanphenyl* zerfällt. Bezüglich neuer Reactionen zur Darstellung von Dichloressigsäure vgl. Wallach, diesen Bericht, S. 328 u. 604.

(1) Ber. 1877, 1376. — (2) JB. f. 1875, 731; vgl. Tommasi, JB. f. 1873, 699. — (3) Ber. 1877, 288. — (4) Ber. 1877, 1266, Anm. (1). — (5) Ber. 1877, 1068, Anm. (1). — (6) Ber. 1877, 477.

Wie schon auf S. 606 erwähnt wurde erhielt C. O. Cech (1) durch Erhitzen von dichloressigs. Anilin mit Phosphorsäureanhydrid *Dichloracetanilid* $CHCl_2$-$CONHC_6H_5$, welches sich mit dem früher von Ihm (2) als *Chloralmonoanilid* $CCl_2(NHC_6H_5)$-CHO beschriebenen Körper identisch erwies. Dasselbe bildet sich auch durch Digestion von Dichloracetamid mit Anilin. Cech adoptirt daher die erstere, zuerst von Pinner und Fuchs (3) gegebene Auffassung und Formel und dem entsprechend sind im Folgenden auch die Substanzen beschrieben, welche Cech (4) auf analogem Wege wie das Chloralmonanilid erhalten hat. *Dichloracettoluidid* $CHCl_2$-$CONHC_7H_7$ bildet sich sowohl, wenn man Chloralcyanidcyanat mit einer alkoholischen Lösung von Toluidin mischt, als auch beim Zusammenbringen von Chloralhydrat, salzs. Anilin (oder Anilin) und Cyankalium. Es ist in Alkohol und Aether löslich, krystallisirt aus letzterem in schneeweifsen atlasglänzenden Schuppen und fällt aus alkoholischen Lösungen durch Wasser in Flocken aus. In siedendem Wasser löst es sich und scheidet sich beim Erkalten als flockiger Niederschlag aus. Das Dichloracettoluidid schmilzt bei 153° und sublimirt unzersetzt in schönen langen Nadeln. Mit Alkalien zerfällt es unter Bildung von Isonitril, in heifsen Säuren löst es sich ohne Veränderung. Aethylamin und Chloralcyanidcyanat reagiren schon in der Kälte unter starker Wärmeentwickelung auf einander, es entweicht Blausäure in Strömen und das Gemisch erstarrt zu einer strahligen Krystallmasse von *Dichloräthylacetamid* $CHCl_2$-$CONHC_2H_5$. Dasselbe bildet sich auch aus Chloralhydrat, Aethylamin und Cyankalium. Es scheidet sich aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung in körnigen Krystallen aus, schmilzt bei 45°, ist sehr hygroskopisch, sublimirbar und zerfällt mit heifsem Wasser, eben so wie mit Alkalien und Säuren.

(1) Ber. 1877, 1265. — (2) JB. f. 1876, 713. — (3) Dieser Bericht S. 606. — (4) Ber. 1877, 878; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76, 307.

P. Friedländer (1) beschrieb die Krystallform des *Dichloracetanilids* (Schmelzpunkt 117 bis 118°). System monoklin. a : b : c = 0,8539 : 1 : 0,7904. β = 82°28′. Beobachtete Flächen : p = (110) ∞P, d = (011) P∞, c = (001) 0P, a = (100) ∞P∞, o = (111) — P. Winkel d : d = 76°10′, p : p = 80°30′, p : d = 61°30′. Vollkommen spaltbar nach c, unvollkommen nach d. Optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Erste Mittellinie b, die zweite bildet mit der Verticalen ungefähr 61° im stumpfen Winkel β. Achsenwinkel in Oel $2H_a$ = 88° approx., $2H_o$ = 101°59′ für Gelb. Dispersion $\varrho > v$. Doppelbrechung positiv. Die Krystallform des Dichloracetanilids steht in naher Beziehung zu der des Acetanilids (gleicher Prismenwinkel, siehe oben).

E. B. Buckney und A. L. Thomsen (2) fanden, daſs beim zweitägigen Erhitzen von *Trichloressigsäure* mit Phosphorchlorür im Ueberschuſs sich *Trichloressigsäureanhydrid* bildet. Dasselbe stellt eine farblose, schwach riechende, bei 222 bis 224° siedende Flüssigkeit vor, welche begierig Feuchtigkeit anzieht und sich damit zersetzt.

J. van't Hoff (3) fand, daſs *trichloressigs. Kalium* durch Brom in geschlossenen Gefäſsen bei 110 bis 120° in Chlorbromkohlenstoff CCl_3Br, Kohlensäure und Kaliumbromid übergeführt wird. Chlor wirkt viel schwächer, erst bei Zugabe von Jod entsteht etwas C_2Cl_6.

J. Guareschi (4) machte darauf aufmerksam, daſs das von Weidel und Gruber (5) beschriebene *Tribromacetamid* schon von Ihm dargestellt und beschrieben worden sei.

A. Arzruni (6) fand, daſs das *Paranitroacetanilid* dem rhombischen Systeme angehört. Es bildet Prismen mit den Flächen m = ∞P, p = P. Die Spaltbarkeit ist ausgezeichnet nach der Basis. Das Achsenverhältniſs ist a : c = 0,8889 : 1,0448.

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 622. — (2) Ber. 1877, 698. — (3) Ber. 1877, 678. — (4) Gazz. chim. ital. 7, 411. — (5) Ber. 1877, 1148. — (6) Zeitschr. Kryst. 2, 444.

Th. Norton und A. Oppenheim (1) haben auf das Einwirkungsproduct des Natriums auf *Essigäther*, ein Gemisch von Natriumalkoholat und Natracetessigäther, Schwefelkohlenstoff einwirken lassen. Die Einwirkung ist lebhaft, das Einwirkungsproduct wird mit Wasser gewaschen und stellt dann eine hellgelbe Säure vor, deren Calciumsalz $(C_{10}H_{13}S_3O_4)_2Ca$ in kirschrothen Nadeln krystallisirt. Die Säure $C_{10}H_{14}S_3O_4$ ist in Wasser kaum löslich und bildet dunkelorangerothe, perlmutterglänzende Schuppen. Beim Eindampfen ihrer Lösung in Alkohol oder Essigäther zersetzt sie sich. Sie wird von Norton und Oppenheim *Thiorufinsäure* genannt. Die Quecksilber-, Blei- und Zinksalze sind orangefarbig, das Eisensalz braun, das Silbersalz roth, das Kupfersalz schwarz. Die Entstehung der Säure kann dahin interpretirt werden, dafs aus der ursprünglich erwarteten acetylirten Thiomalonsäure und Natriumxanthogenat NaSH austritt und die Reste sich verbinden:

$$\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ HC\text{–}CSSNa\\ |\\ COOC_2H_5\end{array} + CS\begin{array}{l}\diagup SNa\\ \diagdown OC_2H_5\end{array} = NaSH + \begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ C\begin{array}{l}\diagup CSSNa\\ \diagdown CSOC_2H_5\end{array}\\ |\\ COOC_2H_5.\end{array}$$

In anderer Weise gestaltet sich die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Acetessigäther in Gegenwart von Metalloxyden. Es bildet sich bei 100° im geschlossenen Rohr wenig Kohlenoxysulfid und Bleisulfid, aus welchen Alkohol eine in strohgelben Nadeln krystallisirende Substanz aufnimmt, welche bei 156 bis 162° schmilzt. Dieselbe ist

$$\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ C{=}C{=}S\\ |\\ COOC_2H_5\end{array}$$

und wird von Norton und Oppenheim *Thiocarbacetessigäther* genannt.

(1) Ber. 1877, 701.

J. Wislicenus (1) hat Seine Untersuchungen über *Acetessigäthersynthesen* (2) fortgesetzt. Er fand, dafs man die reichste Ausbeute an Acetessigäther dann hat, wenn auf 1 Kilo Essigäther 100 g Natrium in Stückchen von Erbsengröfse einwirken. Nachdem das erst eingetretene Sieden vorüber ist, mufs auf dem Dampfbade bis zur Lösung des Metalls erhitzt werden. In die noch warme Flüssigkeit giefst man unter Umschütteln 550 g Essigsäure von 5 Proc. und fügt nach dem Erkalten $^1/_2$ l Wasser zu. Die oben aufschwimmende Flüssigkeit wird abgehoben, gewaschen und nach dem Trocknen mit Calciumchlorid destillirt. Nach dreimaliger fractionirter Destillation erhält man im Maximum 175 g Acetessigäther. In einem Molekül desselben kann man 1 Atom Natrium lösen, wenn man als Verdünnungsmittel Benzol zugiebt. Es ist geboten, die Erwärmung dabei möglichst abzukürzen. Betreffs der zweckmäfsigsten Operationen dabei und bei der Behandlung des Productes mit Halogenverbindungen müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen. Bei der Verseifung der Acetessigäther findet immer folgender Vorgang statt :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CXY \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,NaHO = Na_2CO_3 + HOC_2H_5 + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CXYH \end{matrix}$$

mögen X und Y Wasserstoffatome oder organische Reste sein. Daneben aber läuft in allen Fällen eine zweite Reaction her :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CXY \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \begin{matrix} + HONa \\ \\ + HONa \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COONa \\ \hline CXYH \\ | \\ COONa \end{matrix} + HOC_2H_5.$$

Ueberhaupt verhalten sich die substituirten Acetessigäther, sowohl Alkalien wie auch Wasserstoff in statu nascendi gegenüber wie

(1) Ann. Chem. 186, 161. — (2) JB. f. 1875, 515.

der einfache *Acetessigäther*. So liefert der *Acetessigäther* (1) Kohlensäure, Essigsäure, Alkohol und Aceton, der *Aethylacetessigäther* Kohlensäure, Alkohol, Essigsäure und Buttersäure, der *Diäthylacetessigäther* Kohlensäure, Alkohol, Essigsäure, Diäthylaceton und Diäthylessigsäure. Wislicenus kommt zu dem Schlufs, dafs die Spaltung der Aether um so mehr in zwei Moleküle organischer Säuren stattfindet, je concentrirter die Lösung des Alkalis ist. Betreffs der weiteren Ausführung der Versuche verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Nach C. Wolff (2) löst der *Allylacetessigäther* 1 Atom Natrium auf unter Bildung von Natrallylacetessigäther

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CNa(C_3H_5)COOC_2H_5.$$

Wird derselbe mit Allyljodür oder Allylbromür versetzt, so entsteht *Diallylacetessigäther* $CH_3\text{-}CO\text{-}C(C_3H_5)_2\text{-}COOC_2H_5$, ein bei 239 bis 241° siedendes Oel vom spec. Gewicht 0,948 bei 25° gegen Wasser von 17,5°. Beim Erhitzen mit Alkalien geht der Diallylacetessigäther einerseits unter Bildung von Kohlensäure und Alkohol über in *Diallylaceton* $CH_3\text{-}CO\text{-}CH(C_3H_5)_2$, andererseits in *Diallylessigsäure* $CH(C_3H_5)_2\text{-}COOK$ und Essigsäure. Die Diallylessigsäure siedet bei 221 bis 222° und hat das spec. Gewicht 0,9495 bei 25°. Das *Calciumsalz* $(C_8H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$ krystallisirt in Blättchen, das *Kaliumsalz* ist zerfliefslich, das *Baryumsalz* amorph. Das *Silbersalz* ist fast unlöslich. Beim Oxydiren der Säure mit Kaliumpermanganat erhielt Wolff nur Kohlensäure und Oxalsäure.

Durch Einwirkung von Allylbromür auf *natrirten Essigäther* erhielt E. Reboul (3) die Aether der *Allyl-*, *Diallyl- und Allylacetessigsäure*. Mit Barythydrat verseift lieferten sie neben Allylaceton $CH_2(C_3H_5)\text{-}CO\text{-}CH_3$ die betreffenden Säuren. Die *Diallylessigsäure* $CH(C_3H_5)_2\text{-}CO_2H$ ist eine ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Das spec. Gewicht ist 0,9578 bei 13°. Sie siedet bei 224 bis 226° (corr.). Das *Silbersalz* bildet

(1) Ann. Chem. **190**, 257. — (2) Ber. 1877, 1956. — (3) Compt. rend. **84**, 1233.

seideglänzende Nadeln. Der *Aethyläther* siedet bei 195°. Er ist leichter als Wasser und besitzt einen angenehmen Geruch.

W. Rohn (1) hat aus *Natracetessigäther* und *Isobutyljodür* den von Mixter (2) dargestellten, aber nicht rein erhaltenen *Isobutylacetessigäther*

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC_2H_5 \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad CH_2\text{-}CH(CH_3)_2 \end{array}$$

als eine bei 217 bis 218° siedende Flüssigkeit bekommen, vom spec. Gewicht 0,951 bei 17,5°. Derselbe wird auch durch Barytwasser verseift zu *Isobutylaceton* (Isamylmethylketon)

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)_2$$

neben *Isobutylessigsäure*

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}CH_2 . CH(CH_3)_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Natriumamalgam und Wasser führten das Keton in *Methylisamylcarbinol* $C_7H_{16}O$, ein bei 148 bis 150° siedendes Oel von dem spec. Gewicht 0,8185 bei 17,5° über; daneben entstand eine geringe Menge *Diisobutylpinakon* $C_{14}H_{30}O_2$. *Methylisamylcarbinacetat*

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)_2 \\ \qquad\; | \\ \qquad OC_2H_3O \end{array}$$

entstand aus dem Carbinol durch Acetylchlorid. Siedepunkt 166 bis 168°. Spec. Gewicht 0,8595. *Methylisamylcarbinchlorür*

$$CH_3\text{-}CHCl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)_2$$

siedete bei 135 bis 137°, das *Jodür* wurde nicht rein erhalten. Alkalien führten es in *Heptylen* über, wahrscheinlich ein Gemisch von zwei Isomeren :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \quad \rangle CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 \\ CH_3 \end{array}$$

und

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \quad \rangle CH\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3. \\ CH_3 \end{array}$$

G. Miehle (3) erhielt den *Acettricarballylsäureäther*

(1) Ann. Chem. **190**, 305. — (2) Ber. 1874, 299; JB. f. 1874, 562. — (3) Ann. Chem. **190**, 322.

$$
\begin{array}{l}
CH_3 \\
| \\
CO \\
| \quad CH_2\text{-}COOC_2H_5 \\
C\langle \\
| \quad CH_2\text{-}COOC_2H_5 \\
COOC_2H_5
\end{array}
$$

durch Einwirkung von Natrium auf *Acetbernsteinsäureäther* (Siedepunkt 295 bis 300°). Der Aether geht beim Verseifen mit alkoholischem Kali in *Tricarballylsäure* über; wie Alkali wirkt Barytwasser.

J. Bonné (1) berichtete ausführlicher (2) über den *Benzoylacetessigäther*. L. Ehrlich (3) setzte Seine (4) Arbeiten über *Benzylacetessigäther* und das daraus durch Verseifen gewonnene *Methylphenäthylketon* fort. Bei der Verseifung des *Benzylacetessigäthers* entstand neben Methylphenäthylketon *Dibenzylessigsäure* $(C_6H_5 . CH_2)_2CH\text{-}CO . OH$ (Schmelzpunkt 85 bis 86°) und *Essigsäure*, vielleicht nach der Gleichung :

$$
\begin{array}{l}
2\,CH_3\text{-}CO\text{-}CH(CH_2C_6H_5)COOC_2H_5 + 4\,KOH \\
= 2\,HOC_2H_5 + 3\,CH_3\text{-}COOK + \underset{\displaystyle COOK.}{\overset{|}{CH(CH_2C_6H_5)_2}}
\end{array}
$$

F. Zeidler (5) theilte ausführlich Seine (6) Untersuchungen über *Allylacetessigäther* mit.

M. Conrad (7) hat den *Acetessigsäureamyläther* dargestellt, indem Er Natrium mit Essigsäureamyläther zusammenbrachte. Der Aether siedete bei 223 bis 225°. Als Nebenproduct entstand Amylalkohol. Auch der Acetessigsäureamyläther löst nur 1 Atom Natrium auf. Aethyljodid wirkt auf die Natriumverbindung ein, unter Bildung des bei 233 bis 236° siedenden *Aethylacetessigsäureamyläthers* :

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad H \\
CH_3CO\text{-}C\langle \\
\qquad\quad | \quad C_2H_5 \\
\qquad COOC_5H_{11}.
\end{array}
$$

(1) Ann. Chem. 187, 1. — (2) JB. f. 1874, 567. — (3) Ann. Chem. 187, 11. — (4) JB. f. 1874, 567; f. 1875, 518. — (5) Ann. Chem. 187, 30. — (6) JB. f. 1875, 517. — (7) Ann. Chem. 188, 228.

Derselbe (1) fand, entgegen den Angaben Lippmann's (2), daſs beim Behandeln von *Acetessigäther* mit Brom ein *Dibromacetessigätherdibromür* $C_6H_8Br_4O_3$ gebildet wird. Dasselbe ist eine gelbe Flüssigkeit vom spec. Gewicht 2,320 bei 21°, die sich nicht destilliren läſst. — *Acetdichloressigäther* vom Siedep. 205 bis 207° ($CH_3.CO.CCl_2.CO_2C_2H_5$) entsteht nach Conrad, wenn Chlorgas in Acetessigäther unter Kühlung eingeleitet wird. Derselbe wird von Salzsäure bei 170 bis 180° in geschlossenen Röhren gespalten in Kohlensäure, *Dichloraceton* $C_3H_4Cl_2O$ und Alkohol. Alkalien führen den Aether in *Aethyldichloracetat* $CHCl_2\text{-}COOC_2H_5$ über, ein Beweis, daſs im Acetdichloressigäther beide Chloratome an einem Kohlenstoff sitzen. Der *Aethylacetessigäther* wird von Chlor derart angegriffen, daſs *Aethacetmonochloressigäther* entsteht, welcher durch Salzsäure bei 180° in Methylmonochlorpropylketon

$$CH_3\text{-}CO\text{-}C\begin{cases}H\\Cl\\C_2H_5\end{cases}$$

eine bei 130° siedende Flüssigkeit übergeführt wird. *Acetessigsäure-* und *Aethacetessigsäureisoamyläther* geben mit Chlor *Acetdichloressigsäureisoamyläther* $CH_3\text{-}CO\text{-}CCl_2\text{-}COOC_5H_{11}$ resp. *Aethacetchloressigsäureisamyläther*

$$CH_3\text{-}CO\text{-}C\begin{cases}Cl\\COOC_5H_{11}\\C_2H_5.\end{cases}$$

Wenn man nach E. Demarçay (3) die substituirten *Acetessigäther* von der Zusammensetzung $CH_3\text{-}CO\text{-}CHX\text{-}CO_2C_2H_5$, in welchen X ein Alkoholradical bedeutet, der Einwirkung von Phosphorpentachlorid unterwirft, so erhält man unter Salzsäureentwicklung Aether neuer einfach-gechlorter Säuren nach der allgemeinen Gleichung :

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CHX\text{-}CO_2C_2H_5 + PCl_5 = POCl_3 + HCl + CH_2{=}CCl\text{-}CHXCO_2\text{-}C_2H_5.$$

Auf diese Weise wurden die Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Allylmonochlorcrotonsäure dargestellt. Wendet man die

(1) Ann. Chem. 186, 232. — (2) JB. f. 1868, 29. — (3) Compt. rend. 84, 554, 1087.

Aether von der Zusammensetzung CH_3-CO-CXY-$CO_2C_2H_5$ an, so erhält man Säuren, welche sich von tertiären Alkoholen ableiten, z. B. CH_2=CCl-C(CH_3)$_2$-$CO_2C_2H_5$. Man kann ferner durch gleiche Behandlung eines Körpers, in welchem X z. B. Acetyl bedeutet, eine mit der *Dichlorsorbinsäure* isomere Säure erhalten. Die *Monochlormethylcrotonsäure* aus Aethylmethylessigäther erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei 67°. Sie siedet bei 209 bis 210°. In Wasser ist sie sehr leicht löslich. Ihr Aethyläther siedet bei 178 bis 180°. Mit Schwefelsäure bildet sie eine gepaarte *Sulfosäure*. Von Brom wird sie langsam angegriffen, Alkalien führen sie bei 140° in Kohlensäure und Monochlorbutylen über. Die *Monochloräthylcrotonsäure* aus Aethylacetessigäther schmilzt bei 74 bis 75° und siedet unter Zersetzung. *Chlorvinyldimethylessigsäure* bildet sich aus *Dimethylacetessigäther* und Phosphorpentachlorid. Sie bildet klinorhombische Krystalle, welche bei 63 bis 64° schmelzen und sich schon bei 100° durch Wasserdampf zersetzen. Die *Monochlorisopropylcrotonsäure* krystallisirt nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst bei —25°. Vielleicht ist sie ein Gemisch von zwei Isomeren. Sie ist nicht destillirbar. Die *Monochlorpropylcrotonsäure* bildet ein Oel von widerlichem Geruche, welches bei —28° noch nicht fest wird.

M. Conrad (1) hat den *Acetbernsteinsäureäther* (2) weiter studirt. Derselbe wird durch Alkalien in Essigsäure, *Bernsteinsäure* und Alkohol gespalten. Bei Anwendung von Barythydrat entsteht *β-Acetopropionsäure* CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH (Schmelzp. 31°), welche identisch ist mit der von Nöldecke (3) schon früher dargestellten Säure. Ihr *Aethyläther* ist eine farblose Füssigkeit, welche bei 203 bis 205° siedet. Derselbe stellte aus *Natracetessigäther* und *α-Brompropionsäureäther* den *β-Methylacetsuccinsäureäther*

```
         COOC2H5
         |
CH3CO-C-H
         |
     H-C-CH3
         |
         COOC2H5
```

(1) Ann. Chem. 188, 217. — (2) JB. f. 1874, 568. — (3) JB. f. 1869, 522.

dar. Derselbe nimmt ein Atom Natrium auf. Beim Verseifen liefert er *Brenzweinsäure* und *β-Acetoisobuttersäure*. H. Rohrbeck (1) berichtet ausführlicher über *Alphamethylbetaoxybuttersäure*, E. Waldschmidt (2) über *Alphaäthylbetaoxybuttersäure* und *Aethylcrotonsäure*, R. Saur (3) über *Aethylmethylacetessigäther*, welcher mit Natriumamalgam in *Alphaäthylmethylbetaoxybuttersäure* :

$$CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}C\overset{C_2H_5}{\underset{CH_3}{\diagup\!\!\diagdown}}\text{—}COONa$$

übergeht. M. Conrad stellte von *Metallacetessigäthern* den *Kupferacetessigäther* :

$$\begin{array}{ccccc} CH_3\text{-}CO\text{-}CH & \text{—} & Cu & \text{—} & CH\text{-}CO\text{-}CH_3 \\ | & & & & | \\ COOC_2H_5 & & & & COOC_2H_5 \end{array},$$

Nickelacetessigäther, *Kobaltacetessigäther*, *Magnesiumacetessigäther* und *Aluminiumacetessigäther* dar.

Nach einer weiteren Mittheilung von E. Demarçay (4) besitzen die beiden von Ihm (5) aus *Acetvaleriansäureäther* erhaltenen Säuren die Formeln $3\,C_6H_8O_2 + H_2O$ und $3\,C_6H_8O_2 + H_2O$. Er nennt sie resp. Acide hexique (6) und Acide hexénique *(Hexensäure)*. Die erstere, welche aus Aether in mehreren Centimeter langen Krystallen vom Schmelzpunkt 123 bis 124° anschiefst, ist eigentlich keine Säure, da sie keine Salze bildet und das Product der Einwirkung von Phosphorchlorid durch Wasser nicht zersetzt wird. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt. Das Krystallwasser entweicht erst bei ziemlich hoher Temperatur. Die Hexensäure schmolz bei 187°, konnte aber noch nicht ganz rein erhalten werden. Nach derselben Methode erhielt Demarçay aus Aethylacetessigäther *Pentylsäure* $3\,C_5H_6O_2 + H_2O$ und *Pentensäure*, aus Methylacetessigäther *Tetrylsäure* $3\,C_4H_4O_2 + H_2O$ und *Tetrensäure*. Die

(1) Ann. Chem. **188**, 229; vgl. JB. f. 1875, 516. — (2) Ann. Chem. **188**, 240; vgl. JB. f. 1875, 516. — (3) Ann. Chem. **188**, 257; vgl. JB. f. 1875, 516. — (4) Bull. soc. chim. [2] **27**, 483. — (5) JB. f. 1876, 569. — (6) Wir nehmen Anstand diesen — doch wohl nur ephemeren — Namen mit Hexylsäure zu übersetzen, da dieser die Formel $C_6H_{12}O_2$ zukommt.

bei 150° schmelzende Pentylsäure und die bei 189 bis 190° schmelzende Tetrylsäure krystallisiren leicht; ihre wässerigen Lösungen werden durch Eisenchlorid geröthet. Demarçay hält die Reaction für eine allgemeine.

P. Claesson (1) hat zur Lösung der Frage, ob die von Carius (2) dargestellte *Monosulfoglycolsäure* die reine *Thioglycolsäure* sei, dieselbe einer erneuten Untersuchung unterzogen. Die beste Ausbeute an dieser Säure erhält man nach Ihm dann, wenn man die Monochloressigsäure zu einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfhydrat setzt; bei umgekehrtem Verfahren tritt viel mehr Thiodiglycolsäure auf. Das *Kaliumsalz* der Thioglycolsäure krystallisirt in kugligen Massen, das *Barymsalz* bildet einen Gummi. Der *Aethyläther* $C_2H_5O\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}SH$ ist ein widerlich riechendes farbloses Oel und siedet zwischen 155 und 250° unter Zersetzung, wobei Thiodiglycolsäureäther entsteht. Charakteristisch für die Säure ist das *basische Barymsalz* von der Formel :

$$Ba\left\langle\begin{matrix}OCO\\ |\\ SCH_2\end{matrix}\right. + 3\,H_2O.$$

Es ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich. *Quecksilberthioglycolsäure* $[H\text{-}OCO(CH_2)S]_2Hg$ entsteht beim Versetzen der Säure mit Quecksilberoxyd, oder des Kaliumsalzes mit Quecksilberchlorid. Die Verbindung ist eine Säure. Das *Barymsalz* $BaH_2(O\text{-}COCH_2S)_4Hg_2$ bildet mikroskopische Nadeln. Das *Aluminiumsalz* $Al_2H_6(OCOCH_2S)_{12}Hg_6$ ähnelt dem vorigen. Das *Bleisalz* ist amorph, eben so das *Quecksilber-* und *Silbersalz*. Die *Cuprosumthioglycolsäure* $(HO.COCH_2S)_2Cu_2$ entsteht beim Versetzen des thioglycolsauren Kaliums mit Kupfersalzen. Die *Wismuththioglycolsäure* $(HO.COCH_2S)_3Bi$ entsteht auf analoge Weise. *Silber-, Blei- und Cadmiumthioglycolsäure* konnte nicht rein erhalten werden; es entstanden dabei immer die entsprechenden Salze dieser Säuren. Claesson schliefst aus diesen Daten, dafs Carius' Säure, welche derselbe als

(1) Ann. Chem. 187, 113. — (2) JB. f. 1862, 393.

einbasisch beschrieben hat, ein Gemenge von Thioglycol- und Thiodiglycolsäure gewesen ist.

Das *Thiodiglycolamid* $S\langle\begin{smallmatrix}CH(NH_2)\text{-}COOH\\CH.(NH_2)\text{-}COOH\end{smallmatrix}$ gehört nach A. Arzruni's (1) Messungen dem tetragonalen Systeme an. Es sind spitze Pyramiden mit ausgezeichneter Spaltbarkeit nach der Basis 0P. Die Krystalle nicht negativ.

A. Arzruni (2) bestimmte die Krystallform der *Selenodiglycolsäure*. Das Krystallsystem ist das monosymmetrische. Das Verhältnifs der Achsen ist a : c = 3,0385 : 2,9116. $\beta = 84^0 41'$. Der Habitus der Krystalle ist tafelförmig und bedingt durch die langprismatische Entwicklung nach der Orthodiagonale. Beobachtete Formen sind : c = 0P, a = $\infty P\infty$, d = + $P\infty$, f = − $P\infty$, m = ∞P, p = $^1/_2$ P. Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach a. Die Ebene der optischen Achsen fällt mit der Symmetrieebene zusammen.

R. Frühling und Julius Schulz (3) empfehlen zur Darstellung des *Betaïns* die nach dem Scheibler-Seyferth'schen Elutionsverfahren (4) resultirende Lauge. Dieselbe wird mit Schwefelsäure neutralisirt, eingedampft und mit Alkohol und Schwefelsäure versetzt, filtrirt und die Operation wiederholt. Zuletzt wird in die alkoholische Lösung Salzsäuregas eingeleitet, wobei sich die *salzsaure Verbindung des Betaïns* $C_5H_{11}NO_2$. HCl in kleinen Krystallen abscheidet, welche durch Umkrystallisiren rein erhalten werden.

P. J. Meyer (5) zeigte, dafs *Phenylglycocoll* beim Erhitzen auf 140 bis 150° in einen bei 263° schmelzenden, keine Reaction zeigenden Körper übergeht. Derselbe entsteht durch Wasserabspaltung aus dem Phenylglycocoll und ist :

$$\begin{matrix}CH_2\\|\\CO\end{matrix}\rangle N(C_6H_5).$$

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 447. — (2) Zeitschr. Kryst. 1, 448. — (3) Ber. 1877, 1070. — (4) JB. f. 1870, 815 u. 1202. — (5) Ber. 1877, 1967.

W. H. Perkin (1) erhielt beim Kochen von *Silberdibromacetat* mit Wasser unter Abscheidung von Silberbromid neben Dibromessigsäure nur *Glyoxylsäure* :

$$2\,C_2HBr_2AgO_2 + 2\,H_2O = C_2H_2Br_2O_2 + C_2H_4O_4 + 2\,AgBr.$$

Dieser Umstand hatte ihn zunächst zu der Annahme geführt, es sei Bromglycolsäure entstanden, da ein Molekül $C_2H_2Br_2O_2$ mit einem Molekül $C_2H_4O_4$ die Zusammensetzung zweier Moleküle Bromglycolsäure besitzt:

$$(C_2H_2Br_2O_2 + C_2H_4O_4 = 2\,C_2H_3BrO_3).$$

Mit Alkohol zersetzte sich das Silberdibromacetat in freie Dibromessigsäure und ein Gemisch von Dibromessigsäureäther und Diäthylglyoxylsäureäther. Mit absolutem Aether auf 100° erhitzt, zersetzte sich das Salz unter Silberbromidabscheidung in ein Oel, welches aus 2 Molekülen dibromessigs. Silber, wahrscheinlich nach der Gleichung entstanden war:

$$2\,C_2HBr_2O_2Ag = C_4H_2Br_2O_4 + 2\,AgBr.$$

Wurde die gebildete Substanz mit Alkohol und etwas Schwefelsäure gemischt, so schied sich ein Oel von penetrantem Geruch aus, welches aus Dibromessigäther bestand. Mit Wasser längere Zeit in Berührung löste es sich auf, unter Bildung von Dibromessigsäure und Glyoxylsäure :

$$C_4H_2Br_2O_4 + 2\,H_2O = C_2H_2Br_2O_2 + C_2H_4O_4.$$

Beim Destilliren zersetzte sie sich in Kohlenoxyd und Dibromessigsäure :

$$C_4H_2Br_2O_4 = 2\,CO + C_2H_2Br_2O_2.$$

Glyoxylsäure aus dibromessigsaurem Silber, auf die erwähnte Weise dargestellt, wurde mit absolutem Alkohol auf 120 bis 130° erhitzt; es bildete sich der *Diäthylglyoxylsäureäther* :

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C\begin{cases} H \\ (OC_2H_5) \\ (OC_2H_5). \end{cases} \end{array}$$

Beim Zersetzen des Calciumglyoxylats mit Ammoniumoxalat oder

(1) Chem. Soc. J. 1877, **2**, 90.

beim Sättigen der Glyoxylsäure mit Ammoniak entsteht eine neutrale Lösung, welche aber rasch sauer wird. Es bildet sich hierbei wahrscheinlich zuerst das Ammoniumsalz der Glyoxylsäure, welches sich dann zersetzt, unter Bildung einer Amidoglyoxylsäure :

$$\begin{array}{l} COONH_4 \\ | \\ C\begin{cases} H \\ OH \\ OH \end{cases} \end{array} = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ C\begin{cases} H \\ NH_2 \\ OH \end{cases} \end{array} + H_2O.$$

C. Böttinger (1) hat Beiträge zur Kenntnifs der *Glyoxylsäure* gegeben. Läfst man nach Ihm Blausäure und Salzsäure auf Glyoxylsäure einwirken, so entweicht Kohlensäure. Nach dreiwöchentlichem Stehen hat sich Salmiak abgeschieden und die Flüssigkeit giebt an Aether einen sauren Körper ab, welcher in Prismen krystallisirt. Derselbe besteht aus *Oxalsäure*, die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit enthält *Glycolsäure*. Beim Erhitzen von 30 g Glyoxylsäure mit 100 g Essigsäureanhydrid und 50 g Natriumacetat bildet sich nicht Fumar- oder Maleïnsäure, sondern neben einem dunkel gefärbten, nach verbranntem Zucker riechenden Körper Oxalsäure und Glycolsäure. Leitet man nach Böttinger durch die concentrirte wässerige Lösung von Glyoxylsäure Schwefelwasserstoff, so färbt sie sich gelb, doch ist es nicht möglich, ein einheitliches Product daraus zu gewinnen. Wirkt Schwefelwasserstoff auf das Silbersalz der Glyoxylsäure, so ist die Einwirkung energischer. Die vom Silbersulfid abfiltrirte Flüssigkeit scheidet beim Eindampfen ein gelbes schwefelhaltiges Oel aus, welches an der Luft verharzt. Mit Ammoniak geht es in eine graue Masse über, welche nach dem Waschen mit Salzsäure und Wasser graugelb wird. Salpetersäure zersetzt sie lebhaft. Bei 150° schmilzt der Körper unter Zersetzung. Die analytischen Resultate entsprechen der Formel $C_2H_8S_2O$. Die von dem Oel getrennte Flüssigkeit giebt an Aether einen sauren Syrup ab, welcher nicht fest wird. Es gelang Böttinger nicht, eine Substanz von constanter Zusammensetzung zu isoliren.

(1) Ber. 1877, 1084, 1243.

Beim Neutralisiren mit Baryumhydroxyd schied sich ein weifser Niederschlag aus, die Hauptmenge des Baryumsalzes wurde aus dem rückständigen Syrup durch Alkohol gefällt. Es ist hygroskopisch, schmilzt beim Erhitzen unter Aufblähen und riecht dabei unangenehm. Salpetersäure oxydirt es lebhaft unter Bildung von Schwefelsäure und Oxalsäure. Das Verhältnifs des Baryums zum Schwefel ist in dem Salze 1 : 2. Böttinger vermuthet, der Körper sei aus der Glyoxylsäure entstanden durch Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel und Aufnahme von Wasserstoff, so dafs er vielleicht die Zusammensetzung $C_4H_6S_2O_4$ habe.

O. Binder (1) machte auf die Verunreinigung der käuflichen *Oxalsäure* mit Schwefelsäure aufmerksam.

Karetnikoff (2) hat gefunden, dafs *Aethylen-* und *Propylenbromür* mit *Silberoxalat* keine Oxalsäureäther, sondern Silber, Brom, Kohlensäure und Aethylen resp. Propylen bilden.

V. v. Richter (3) erhielt durch Erwärmen von *Oxaläther* mit Phosphorsuperchlorid den *Chloroxalsäureäther*. Derselbe siedet bei 131°. Bromphosphor giebt in analoger Weise den *Bromoxalsäureäther* (Siedepunkt 150°). Bei längerer Einwirkung von PCl_5 auf den Chloroxalsäureäther entsteht Trichloressigsäure.

C. Kimich (4) hat die *Methazonsäure* $C_2H_4N_2O_3$ (5) studirt. Versetzt man eine Lösung von 5 g methazonsaurem Natrium in $^1/_2$ l Wasser mit frisch bereiteter Lösung von salpetersaurem Diazobenzol, so scheidet sich die *Azophenylmethazonsäure* $(C_6H_5)N_2C_2H_3N_2O_3$ aus. Sie krystallisirt in schön orangerothen Nadeln, die bei 164° unter Zersetzung schmelzen. Mit Kupfer-, Cadmium-, Zink-, Quecksilber-, Silbersalzen giebt das Natriumsalz gefärbte Niederschläge von basischen Salzen. Auf analoge Weise wurde von Kimich die *Azoparatolylmethazonsäure* dargestellt. Sie bildet orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 154°. Beim Reduciren der Methazonsäure mit Natriumamalgam tritt zuerst Hydroxylamin, später Ammoniak auf.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 334. — (2) Ber. 1877, 410 (Corresp.). — (3) Ber. 1877, 2228 (Corresp.). — (4) Ber. 1877, 140. — (5) JB. f. 1876, 326.

Nach H. Beckurts und R. Otto (1) erhält man sehr bequem *Propionsäure* aus *Propionitril*, wenn man letzteres mit Schwefelsäure und Wasser (50 g Nitril, 150 g eines Gemisches von 3 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. H_2O) auf 100° erhitzt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

H. Beckurts und R. Otto (2) theilten weitere (3) Untersuchungen über die *α-Dichlorpropionsäure* mit. Dieselbe wird unter 0° bisweilen fest. Mit sogenanntem molekularem Silber behandelt geht sie in *Dichloradipinsäure* über nach der Gleichung :

$$2\begin{array}{c}CH_3\\|\\CCl_2\\|\\COOH\end{array} + 2\,Ag = 2\,AgCl + \begin{array}{l}C{<}^{CH_3}_{Cl}\\\quad\backslash COOH\\|\\\quad/COOH,\\C{<}^{Cl}_{CH_3}\end{array}$$

welche ihrerseits mit Wasserstoff in statu nascendi eine chlorfreie dickflüssige Säure liefert, also wahrscheinlich nicht von der gewöhnlichen, aus Sebacinsäure erhaltenen Adipinsäure abzuleiten ist. Wirken 2 Atome Silber auf 1 Molekül Dichlorpropionsäure, so bildet sich eine dickflüssige, vermuthlich der Reihe $C_nH_{2n-4}O_4$ angehörige, mit der *Hydromuconsäure* isomere Säure

$$\begin{array}{l}C{<}^{CH_3}_{COOH}\\\|\\C{<}^{COOH}_{CH_3}\end{array}.$$

Beckurts und Otto haben ferner die aus *α-Dichlorpropionsäure* entstehende *Monochloracrylsäure* weiter studirt. Man erhält sie nach Ihnen am besten, wenn man auf 1 Mol. α-Dichlorpropionsäure $^1/_2$ Mol. Silbercarbonat in einer Retorte einwirken läſst. Unter Entwicklung von Kohlensäure scheidet sich Chlorsilber aus. Zuletzt erwärmt man auf 100° und destillirt dann im Oelbade. Der bei 150° bis 200° übergehende Theil enthält die gröſste Menge Monochloracrylsäure. Ihre Constitution CH_2=CCl-COOH entspricht ihrem Entstehen. Mit concen-

(1) Ber. 1877, 262; vgl. S. 341. — (2) Ber. 1877, 264, 1503, 1948, 2037. — (3) JB. f. 1876, 523.

trirter Salzsäure auf 120 bis 150° erhitzt geht sie leicht in α-Dichlorpropionsäure über :

$$CH_2{=}CCl\text{-}COOH + HCl = CH_3\text{-}CCl_2\text{-}COOH.$$

Wasserstoff in statu nascendi führt sie in Propionsäure zurück. Beim Kochen mit Silberoxyd erleidet sie weitere Veränderung, indem sie in *Pyrotraubensäure* übergeht :

$$C_3H_3ClAgO_2 + H_2O = AgCl + C_3H_4O_3.$$

Diese Pyrotraubensäure gleicht der aus Weinsäure erhaltenen in allen Reactionen. Dieselbe Umwandlung bringt Wasser beim Erhitzen mit α-Dichlorpropionsäure auf 120 bis 150°, während beim Kochen mit Wasser letztere unverändert bleibt. Durch Baryumhydrat wird dieselbe ebenfalls in Pyrotraubensäure übergeführt. Es wurde bei diesen Reactionen, entgegen den Angaben Klimenko's (1), keine *Carbacetoxylsäure* beobachtet.

Werigo und Melikoff (2) fanden, daſs sich *Dichlorpropionsäure* nicht aus ihrem Aether und durch Zersetzung des *Glycerinsäurechloranhydrids* darstellen läſst. Verwandelt man aber letzteres erst durch Kochen mit Kali in *Chloracrylsäure* und erhitzt dieselbe mit Salzsäure auf 100° im geschlossenen Rohr, so bildet sich leicht Dichlorpropionsäure, welche bei 180° siedet, wie schon Henry (3) bei der aus *Dichlorhydrin* dargestellten Säure beobachtet hat.

Propionsäureäther löst, nach Oppenheim und Hellon (4), wenn man ihn in einem Frankland'schen Apparate nach bekannten Methoden auf Natrium wirken läſst, etwa $^2/_3$ eines Aequivalents davon auf. Essigsäure fällt aus dem Reactionsproducte den bei 180 bis 205° siedenden *Propionylpropionsäureäther* $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5$. (Wahrer Siedepunkt wahrscheinlich 199°.) Derselbe bildet eine dem Acetessigäther ähnlich, doch noch angenehmer riechende Flüssigkeit vom spec. Gewichte 0,9048 bei 0°. Mit Eisenchlorid giebt er keine Färbung und mit Quecksilberoxyd keine Verbindung, während der

(1) JB. f. 1872, 499. — (2) Ber. 1877, 1499. — (3) Ber. 1877, 1864. — (4) Ber. 1877, 699.

Acetessigäther sich damit zu einer weifsen unlöslichen Masse vereinigt.

W. Heintz (1) tritt den Angaben Mulder's (2) betreffs der Unterschiede zwischen der von Ihm und Diesem erhaltenen *β-Amidopropionsäure* entgegen, indem Er auf Seine Arbeit (3) verweist.

E. Grimaux und Adam (4) erhielten die *Dichlormilchsäure* durch Behandeln des Dichloraldehyds mit Blausäure und Salzsäure. Sie bildet zerfliefsliche Massen, die bei 75 bis 78° schmelzen und ammoniakalisches Silbernitrat reduciren. Durch Wasser wird die Säure bei 130° zersetzt, unter Bildung von Kohlensäure und schwarzer Producte. Ihr Aether siedet bei 219 bis 221°.

Chloralid krystallisirt nach C. Bodewig (5) in ausgezeichneten, oft über zolllangen Krystallen des monoklinen Systems. Achsenverhältnifs a : b : c = 1,2038 : 1 : 0,3620. Winkel β = 84°52′. Die beobachteten Formen sind a = (100) ∞P∞, b = (010) ∞P∞, p = (110) ∞P, π = (210) ∞P2, c = (001) 0P, m = (011)P∞. Winkel p : p = 100°33′, m : m = 39°40′ m : a = 85°10′. Spaltbarkeit vollkommen nach b. Optische Achsenebene senkrecht zu b; die in der Symmetrieebene liegende Mittellinie bildet mit der Verticalen im spitzen Winkel der Achsen a und c für Li-Roth 11°34′, für Na-Gelb 11°44′. Die der Achse b parallele Mittellinie zeigt negative Doppelbrechung, erkennbare gekreuzte Dispersion und die Achsenwinkel in Oel für Li 99°27′, für Na 99°51′.

O. Wallach und J. Reincke (6) haben eine Reihe von *Bromaliden* dargestellt. Die als Ausgangspunkt dienende *Tribrommilchsäure* schmilzt bei 141 bis 143°. Der Aethyläther krystallisirt in Nadeln. Die Bromalide entstehen auf dieselbe Weise wie die Chloralide (7). *Tribrommilchsäure-Tribromäthylidenäther* (Bromalid) :

(1) Ber. 1877, 261. — (2) JB. f. 1876, 775. — (3) Siehe die JB. f. 1872, 697 erwähnte Abhandlung. — (4) Ber. 1877, 908 (Corresp.). — (5) Zeitschr. Kryst. 1, 594. — (6) Ber. 1877, 2128. — (7) Vgl. JB. f. 1875, 474.

$$CBr_3CH\langle{}^{O}_{COO}\rangle CHCBr_3$$

schmilzt bei 158°. *Tribrommilchsäure - Trichloräthylidenäther* :

$$CBr_3CH\langle{}^{O}_{COO}\rangle CHCCl_3$$

schmilzt bei 132 bis 135°. *Trichlormilchsäure-Tribromäthylidenäther* :

$$CCl_3CH\langle{}^{O}_{COO}\rangle CHCBr_3$$

schmilzt bei 149 bis 150°. *Milchsäure - Tribromäthylidenäther* :

$$CH_3CH\langle{}^{O}_{COO}\rangle CHCBr_3$$

schmilzt bei 95 bis 97°. Bromalide und Chloralide sind krystallographisch isomer. Bei der Reduction des Brommilchsäurechloralids entstand nicht *Di-*, sondern *Monobromacrylsäure* (Schmelzp. 115 bis 116°) CBrH=CHCOOH. Sie ist *β-Monobromacrylsäure* und daher ist die Säure, welche Wagner und Tollens aus β-Dibrompropionsäure erhalten haben, als die α-Verbindung anzusprechen.

E. Demole (1) empfiehlt zur Darstellung der *Tartronsäure* folgendes Verfahren. Zu 60 ccm Alkohol vom spec. Gewichte 0,925, die sich in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade befinden, fügt man nach und nach 20 g *Dinitroweinsäure.* Nach Beendigung der Gasentwickelung läfst man erkalten und prefst die ausgeschiedenen Krystalle zwischen Fliefspapier. Man löst dann in Wasser, dampft zur Trockne und behandelt zur Entfernung der Oxalsäure mit Aether. Die so erhaltene Säure schmilzt bei 150 bis 151°, während Grimaux (2), welcher sie aus *Dibrompyrotraubensäure* durch Barytwasser erhielt, den Schmelzpunkt 145 bis 147° angiebt.

C. Böttinger (3) glaubt nicht, dafs man berechtigt ist, aus der Eigenschaft der Glycerinsäure, bei der Destillation *Brenzweinsäure* und *Brenztraubensäure* zu liefern, für letztere die

(1) Ber. 1877, 1788. — (2) Ber. 1877, 903 (Corresp.). — (3) Ber. 1877, 266.

Formel CH_3-CO-COOH anzunehmen. Er bestätigt die Angaben Moldenhauer's (1) über die Darstellung der Brenztraubensäure aus Glycerinsäure. Bei der Destillation der letzteren bleibt ein hochsiedender Rückstand, aus dem man mit Schwefelwasserstoff einen schön krystallisirten Körper $(C_4H_5O_3)x$ erhalten kann.

Derselbe (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Brenztraubensäure* fortgesetzt. Gasförmiges Ammoniak wirkt sehr heftig unter Entwickelung von Kohlensäure auf dieselbe ein. Wenn das Product mit Kalkmilch behandelt wurde, entstand Essigsäure und modificirte (?*F.*) Brenztraubensäure. Wässeriges Ammoniak gab beim Erwärmen kein Product. Alkoholisches Ammoniak gab neben Kohlensäure und Essigsäure einen Niederschlag, welcher aus dem sauren Ammoniumsalz einer Säure $C_8H_9NO_4$ bestand. Das Baryumsalz dieser Säure, welche Böttinger *Uvitoninsäure* nennt, ist $C_8H_7NO_4Ba + 3 H_2O$, das Silbersalz $C_8H_7NO_4Ag_2 + H_2O$. Derselbe stellt dafür eine Constitutionsformel ohne weitere Begründung auf. Salpetersäure ist auf die *Uvitoninsäure* ohne Wirkung. Chromsäure oxydirt sie zu Kohlensäure, Ammoniak und Essigsäure. Mit Kali geschmolzen giebt sie eine Säure, die mit Eisenchlorid sich violett färbt. Böttinger hält diese möglicherweise für eine *Oxyphtalsäure*. *Brenztraubensäure* und *Anthranilsäure* wirken heftig auf einander. Das Product ist ein gelbes Pulver, welches bei 135° beständig Kohlensäure verliert. Dem Licht ausgesetzt und in Wasser suspendirt färbt sich dasselbe blau. Vielleicht ist es:

```
C6H4-N=C-CH3
|      |
COOH   COOH.
```

Wird Anilin mit *Brenztraubensäure* zusammengebracht, so scheidet sich unter Wärmeentwickelung ein krystallinischer Körper $C_9H_9NO_2$ aus. Derselbe schmilzt bei 122°. Er ist als *Anilbrenztraubensäure* :

(1) JB. f. 1864, 370. — (2) Ber. 1877, 362, 818, 1517; Ann. Chem. 188, 293. — (3) JB. f. 1876, 527.

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}C{=}NC_6H_5 \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array}$$

aufzufassen. Beim Lösen in Wasser geht er in einen isomeren Körper über, den Böttinger nicht rein gewinnen konnte. Beim Erhitzen der Lösung entstanden Brenztraubensäure, Anilin und saure Körper, auf welche das Anilin weiter einwirkte. Zuletzt wurde ein krystallinisches Product erhalten, dem vielleicht die Formel $C_{20}H_{20}N_2O_4$ zukommt. Dasselbe hat basische Eigenschaften, verbindet sich mit Salzsäure und giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

V. v. Richter (1) vermochte nicht den von Klimenko (2) und später von Böttinger (3) bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf *Brenztraubensäure* beobachteten Aether der *α-Dichlorpropionsäure* rein zu gewinnen. Es trat bei dieser Reaction Kohlenoxyd auf.

E. Linnemann (4) hält Seine Behauptungen (5) über das Verhalten des *acrylsauren Natrons* zu Kalihydrat gegen die Angriffe E. Erlenmeyer's (6) aufrecht.

O. Wallach und P. Hunäus (7) haben weitere (8) Mittheilungen über die durch Reduction des Chloralids entstehende *Dichloracrylsäure* gemacht. Das Reactionsproduct, welches Aldehyd, Alkohol, Säureäther und ein organisches Zinksalz enthält, wurde der Destillation unterworfen. Der Rückstand schied beim Ansäuern mit Salzsäure ein Oel aus, welches mit Aether ausgezogen wurde. Nach der Entfernung des letzteren erstarrte der Rückstand krystallinisch. Die so erhaltene Säure bildet biegsame Nadeln oder Prismen. Die Säure ist in Wasser schwer, in Aether und Chloroform leicht löslich. Sie schmilzt bei 76 bis 77°, aber nach dem Erhitzen über den Schmelzpunkt schon bei 63 bis 64°. Der Aether $CCl_2{=}CHCOOC_2H_5$, welcher sich immer bei der Reduction des Chloralids bildet, siedet bei

(1) Ber. 1877, 688. — (2) JB. f. 1870, 655. — (3) JB. f. 1873, 562. — (4) Ber. 1877, 1121. — (5) JB. f. 1875, 528. — (6) Ber. 1877, 629. — (7) Ber. 1877, 567; Hunäus, Inauguraldissertation, Göttingen 1877. — (8) JB. f. 1875, 526.

173 bis 174. Das Kalksalz $(CCl_2=CH-COO)_2Ca + x H_2O$ bildet glänzende, leichtlösliche Prismen. Das Barytsalz krystallisirt mit 5 Molekülen Wasser in perlmutterglänzenden Schuppen. Das Zinksalz, Mangan-, Kalium-, Silbersalz wurden aufserdem dargestellt. Das *Chlorid* siedet oberhalb 145°. Das *Amid* bildet seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 112 bis 113°. Die *Dichloracrylsäure* wird von unterchloriger Säure nicht verändert. Brom giebt weder mit der Säure noch dem Aether fafsbare Producte. Ebensowenig wirkte Natrium auf den Aether bei 150° ein. Bei 160° trat Zertrümmerung des Rohres ein. Mit Silberoxyd gekocht wurde die Säure vollständig oxydirt, der Aether dagegen beim Erhitzen mit Silberoxyd auf 125° in *Malonsäureäther* übergeführt; intermediäre Producte wurden nicht beobachtet. — Bei der erwähnten Darstellung der Dichloracrylsäure gelang es, aus den Mutterlaugen eine bei 83,5 bis 84,5° schmelzende Säure zu gewinnen, welche als *Monochloracrylsäure* erkannt wurde. Sie bildet glänzende Blättchen und ist etwas leichter in Wasser löslich als die Dichloracrylsäure. Der Aether $CClH=CH-COOC_2H_5$ ist eine farblose, angenehm riechende, bei 143 bis 145° siedende Flüssigkeit. Das Kalksalz bildet Warzen, welche drei Moleküle Wasser enthalten; aus Alkohol krystallisirt es wasserfrei. Das Silbersalz krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Die Monochloracrylsäure aus Chloralid ist identisch mit der von Pinner (1) aus Trichlormilchsäure erhaltenen.

C. Bodewig (2) untersuchte die Krystallform der *Dichloracrylsäure* (3). Die monoklinen Krystalle zeigen nur p = (110) ∞P und m = (011) P∞. a : b : c = 1,139 : 1 : 0,5209. β = 86°36'. Winkel p : p = 97°20', m : m = 54°55', p : m = 67°37'. Die Krystalle werden an der Luft schnell trübe. Spaltbarkeit deutlich nach p. Optische Achsenebene b; starke Dispersion der Achsen.

Nach L. Balbiano (4) entsteht beim Behandeln der *Buttersäure* mit Chlor nur eine *Monochlorbuttersäure*; der *Aether* der-

(1) JB. f. 1874, 586. — (2) Zeitschr. Kryst. 1, 595. — (3) Wallach, dieser Bericht S. 703. — (4) Ber. 1877, 1749 (Corresp.).

selben siedet bei 168 bis 169° und hat das spec. Gewicht 1,072 bei 0° und ist daher verschieden von dem aus Chlorbutyrylchlorür dargestellten, bei 156 bis 160° siedenden. Er wird von Wasser schon in der Kälte unter Bildung von Salzsäure zersetzt.

C. Hell und A. Waldbauer (1) haben reine *Monobromisobuttersäure*, welche bei 48° schmilzt und deren Aether bei 160° siedet, mit alkoholischem Kali behandelt. Es schied sich Bromkalium ab. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich eine Oelschicht abschied, welche sich in viel Wasser löste. Beim Destilliren im Dampfstrom wurde ein saures Destillat erhalten, welches die *Aethoxyisobuttersäure* $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OC_2H_5)COOH$ enthielt. Dieselbe ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack. Spec. Gewicht = 1,0211 bei 0°. Ihre Salze sind meist leicht löslich. Das *Silbersalz* $C_6H_{11}O_3Ag$ ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und bildet weifse Blättchen. Das *Bleisalz* $(C_6H_{11}O_3)_2Pb + H_2O$ krystallisirt in Säulen. Das *Baryumsalz* $(C_6H_{11}O_3)_2Ba + H_2O$ bildet Prismen. Das *Zinksalz* ist wasserfrei und geht beim Erwärmen in ein basisches Salz über. Fein vertheiltes Silber führt den *Bromisobuttersäureäthyläther* unter Bildung von Nebenproducten (Kohlensäure, Bromäthyl, Isobuttersäure, *Methacrylsäureäther*) in eine bei 238 bis 239° siedende Substanz $C_{12}H_{22}O_4$ über. Dieselbe besteht aus zwei *isomeren* Verbindungen : die eine wird durch Alkalien verseift und liefert eine Säure $C_8H_{14}O_4$, die bei 94° schmilzt, die andere giebt mit Bromwasserstoff ebenfalls eine Säure $C_8H_{14}O_4$, welche aber bei 146,5° schmilzt.

G. Krestownikoff (2) hat versucht, den *Isobernsteinsäureäthyläther* durch Hitze in Methyläthylessigsäure überzuführen :

$$CH_3CH\!\!<\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,COOC_2H_5 + CO_2.$$

Derselbe wird jedoch selbst in sehr hoher Temperatur nicht

(1) Ber. 1877, 448, 2229 (Corresp.). — (2) Ber. 1877, 409 (Corresp.).

zersetzt. Das *Silbersalz* der Isobernsteinsäure aus dem Ammoniumsalz ausgefällt bildet eine körnige Masse, welche beim Uebergießsen mit Wasser locker und krystallinisch wird. Im Widerspruch mit den Angaben Byk's (1) fand Krestownikoff, daſs sich beim Behandeln von Chlorpropionsäureäther mit Kaliumcyanid in alkoholischer Lösung keine Isobernsteinsäure bildet, sondern Milchsäure zusammen mit einer Säure, welche wahrscheinlich ein Polymeres der Acrylsäure ist.

Wenn man nach E. Kisielinski (2) auf *Succinimid* Brom einwirken läſst, so bildet sich *Dibromsuccinimid*, welches in rhombischen Säulen krystallisirt und bei 225° schmilzt, neben bei 150 bis 152° schmelzendem *Bromfumarimid*. Auſserdem entsteht ein bei 105 bis 120° schmelzender Körper (*Bromsuccinimid*?). Wurde das Bromfumarimid mit der drei- bis vierfachen Menge 95 procent. Weingeistes gemischt und in einer Kältemischung Ammoniak eingeleitet, so färbte sich die Flüssigkeit unter Lösung des Imids gelb und beim Verdunsten schieden sich farblose Krystalle von *Bromfumarsäureamid* aus :

$$\begin{matrix} CBr{-}CO \\ \| \\ CH{-}CO \end{matrix}\!\!>\!NH + NH_3 = \begin{matrix} CBr{-}CONH_2 \\ \| \\ CH{-}CONH_2 \end{matrix} .$$

Dasselbe schmolz bei 168 bis 175°. In den sauren Mutterlaugen fand sich Fumarsäure, welche durch das Silber- und Ammonsalz, sowie durch Ueberführen in Maleïnsäure und Dibrombernsteinsäure identificirt wurde.

F. Herrmann (3) untersuchte die Zersetzung, welche der *Succinylobernsteinsäureäther* (4) in alkalischer Lösung sowohl bei Abschluſs, als bei Zutritt der Luft erleidet. 1) Wird die bei *Luftabschluſs* und gewöhnlicher Temperatur gehaltene gelbe Lösung des Aethers nach etwa zwei Stunden mit Kohlensäure behandelt, um den unveränderten Aether auszufällen und dann

(1) JB. f. 1870, 659. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 74, 561. — (3) Ber. 1877, 107. — (4) JB. f. 1875, 536; Herrmann bemerkt, daſs die früher für die Metallderivate des obigen Aethers aufgestellten Constitutionsformeln nicht aufrecht zu erhalten seien.

in überschüssige Essigsäure filtrirt, so scheidet sich der *Monoäthyläther der Succinylobernsteinsäure* :

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC_2H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOH \end{array}$$

als krystallinisches, grünlichweifses, schwach sauer reagirendes Pulver aus, welches von kaltem Alkohol und Aether schwierig, von kaltem Wasser sehr schwer, von siedendem Wasser unter stürmischer Kohlensäureentwickelung leicht gelöst wird. Es schmilzt bei 98°, indem es dabei gleichzeitig nach der Gleichung :

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}CO\text{-}CH\,.\,COOC_2H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2\text{-}CO\text{-}CH\,.\,COOH \end{array} = CO_2 + \begin{array}{l} CH_2\text{-}CO\text{-}CH\,.\,COOC_2H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2 \end{array}$$

in Kohlensäure und den *Aethyläther der Succinylopropionsäure* zerfällt. Der letztere ist eine ölige, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit von intensiv bitterem Geschmack und schwachem Geruch, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwierig in kaltem Wasser. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid rein violett gefärbt. — In dem Filtrat vom Succinylobernsteinsäuremonoäthyläther erzeugt verdünnte Schwefelsäure einen gelblichweifsen mikrokrystallinischen Niederschlag von saurer Reaction, der sich wenig in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Aether löst und von siedendem Wasser unter Kohlensäureentwickelung leicht gelöst wird. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. Dieses zweite Zersetzungsproduct ist vielleicht die Succinylobernsteinsäure selbst. — Endlich enthält die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit noch ein drittes Zersetzungsproduct, welches nicht rein abgeschieden werden konnte. Dampft man die saure Lösung ein, so hinterbleibt ein dunkler Rückstand, aus welchem Alkohol eine zähe pechähnliche Masse auszieht. Diese liefert bei der trockenen Destillation neben anderen Producten *Hydrochinon*. Ein Gemisch von verschiedenen Bromderivaten des Chinons, insbesondere von *Tribromchinon* und *Bromanil*, wird direct aus der wie oben angegeben bereiteten alkalischen Lösung des Succinylobernsteinsäureäthers erhalten,

wenn man sie mit Schwefelsäure ansäuert und mit überschüssigem Brom versetzt. — 2) Bei *Luftzutritt* verläuft die Zersetzung in anderer Weise. Leitet man durch die mit Alkalihydrat im mäfsigen Ueberschusse (mehr als 2 Mol. auf 1 Mol. des Aethers) versetzte Lösung des Succinylobernsteinsäureäthers einen lebhaften Luftstrom, so nimmt sie nach drei bis vier Stunden eine braune Farbe an. Versetzt man dann mit überschüssiger Essigsäure, so wird unveränderter Aether und das erste Zersetzungsproduct (siehe oben) abgeschieden. Aus dem Filtrat fällt Schwefelsäure einen mehr oder minder tief gelb gefärbten krystallinischen Körper. Dieser enthält neben dem oben erwähnten zweiten Zersetzungsproduct eine neue Säure, die *Hydrochinondicarbonsäure* $C_6H_4O_2(COOH)_2$. Dieselbe stellt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser hellbräunlichgelbe, blondem Haare ähnliche, lange verworrene Nadeln dar. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwierig in kaltem, reichlich in siedendem Wasser. Die Lösungen zeigen hellgelbe Farbe und schwache grünliche Fluorescenz; durch Eisenchlorid werden sie tief und rein blau gefärbt. Die Säure ist nicht schmelzbar und auch nur zum kleinsten Theile unzersetzt sublimirbar. Bei vorsichtigem Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie *Hydrochinon*.

Der *Succinylobernsteinsäurediäthyläther* :

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO_2\text{-}C_2H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO_2\text{-}C_2H_5 \end{array}$$

gehört nach A. Arzruni (1) dem asymmetrischen Systeme an. Das Achsenverhältnifs ist a : c = 0,5809 : 1,3614. Je nach der Temperatur, bei welcher die Substanz krystallisirte, zeigen die Krystalle zweierlei Ausbildung; es sind entweder tafelförmige Formen, bei denen c vorherrscht mit den Flächen b = $\infty\breve{P}\infty$, a = $\infty\bar{P}\infty$, m = $\infty P'$, d = $'P\breve{\infty}$ und p = P, oder es sind durch gröfsere Entwickelung der verticalen Zone und

(1) Zeitschr. Kryst. **1**, 449.

Vorherrschen von b kurz-säulenförmige Krystalle, meistens Zwillinge nach m, mit den Flächen n = ∞',$P^{5}/_{6}$ und o = $^{1}/_{2}$P. Bei vielen Krystallen treten gekrümmte Flächen auf. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach m. Die Ebene der optischen Achsen steht fast senkrecht auf m. Der Winkel der optischen Achsen ist für gelbes Licht 87°36′. Die Doppelbrechung ist negativ.

J. Guareschi (1) erhielt beim Eindampfen der gemischten Lösungen von *Asparagin* und Kaliumcyanat das *Succinursäureamid* in farblosen prismatischen Krystallen nach der Gleichung :

$$CO(NH_2)\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH + KCON + HCl$$
$$= KCl + CO(NH_2)\text{-}CH_2\text{-}CH(NHCONH_2)\text{-}COOH.$$

Dasselbe ist schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether und Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 137 bis 138°, wobei Zersetzung eintritt, unter Bildung von *Amidomalylureïd* :

```
CO . NH2
|
CH2
|
CH.NH.CO.NH
|         /
CO-------
```

Wird die *Amidosuccinursäure* mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1,12 eingedampft, so bildet sich die *Malylureïdsäure* :

```
CO . OH
|
CH2
|
CH.NH.CO.NH
|         /
CO-------
```

Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Asparagin hat Guareschi noch keine faſsbaren Producte erhalten.

Frerichs (2) erhielt bei der Einwirkung von *Succinylchlorid* auf *Benzanilid* ein prachtvoll krystallisirendes salzsaures

(1) Ber. 1877, 1747 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 7, 404. — (2) H. Hübner, Ber. 1877, 1720.

Salz einer ebenfalls sehr schön krystallisirenden, bei 217° schmelzenden Base $C_{42}H_{36}N_4$. Beide Verbindungen sind nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löslich.

Hanemann (1) hat *Succinnaphtil* $C_{10}H_7N(COC_2H_4CO)$, farblose, in Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 152°, und *Succinnaphtilamid*, farblose, in Alkohol unlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 285°, nitrirt. Es entstehen gelbe Nadeln von *Dinitrosuccinnaphtil* (Schmelzpunkt 250°). Das Succinnaphtilamid gab in Eisessig lösliches *Tetranitrosuccinnaphtilamid* $[C_{10}H_5(NO_2)_2NH]_2(COC_2H_4CO)$ in ganz feinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 225° und in Eisessig unlösliches $[C_{10}H_3(NO_2)_4NH]_2(COC_2H_4CO)$ vom Schmelzpunkt 256°.

W. Weith (2) fand als Einwirkungsproducte der Schwefelsäure auf *Aepfelsäure* : Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aldehyd. Da die Aethylidenmilchsäure dieselben Zersetzungsproducte liefert, so ist es möglich, dafs die Aepfelsäure zunächst in Milchsäure übergeht nach der Gleichung :

$$C_4H_6O_5 = CO_2 + C_3H_6O_3.$$

E. Holdermann (3) machte eine Mittheilung über das Vorkommen von Ammoniak in *Tartraten*. Ein käufliches Seignettesalz enthielt 0,35 Proc. Das Ammoniak ist jedenfalls als Ammoniumchlorid vorhanden.

Nach E. Jungfleisch (4) verdankt die bei der Fabrikation der Weinsäure auftretende *Traubensäure* ihre Entstehung zum gröfsten Theil nicht den Trauben, sondern der Wirkung der Thonerde auf die Tartrate. Er zeigte, dafs Weinsäure mit etwas Aluminiumtartrat versetzt in geschlossenen Gefäfsen bei 140° viel inactive Weinsäure liefert. Man findet auch die bei der Fabrikation der Weinsäure auftretende Traubensäure immer von inactiver Weinsäure begleitet, während zugleich bedeutende Mengen Thonerde sich vorfinden.

(1) Ber. 1877, 1713. — (2) Ber. 1877, 1744 (Corresp.). — (3) Arch. Pharm. [3] **11**, 44. — (4) Compt. rend. **85**, 805.

R. Fittig (1) theilt die von Prehn, Paul, Dorn (2) ausgeführten Arbeiten über *Crotonsäure, Methacrylsäure, Fumar-* und *Maleïnsäure* ausführlicher mit.

A. Claus (3) hat Seine (4) Untersuchungen über die Wirkung von Kaliumcyanid gegen halogenisirte organische Verbindungen auf den *Chlormaleïnsäureäther* ausgedehnt, welcher zweckmäfsig aus Chlormaleïnchlorid dargestellt wird. Wurde ein Molekül desselben mit einer Lösung von 3 Molekülen Kaliumcyanid in dem doppelten Gewicht Wasser zusammengebracht und soviel Alkohol zugesetzt, dafs eine klare Lösung entstand, so trat starke Wärmeentwicklung ein; es schied sich Kaliumchlorid aus und die Flüssigkeit färbte sich braun. Indefs gelang es nicht, daraus ein cyanisirtes Product zu gewinnen. Beim Kochen des Einwirkungsproducts mit Kali entsteht *Bernsteinsäure.* Es scheint demnach ein Reductionsprocefs vor sich gegangen zu sein, so dafs zuerst eine Dicyanbernsteinsäure entstanden ist, welche dann Kohlensäure abgab und statt der Cyanreste zwei Wasserstoffatome behielt.

E. Brandrowski (5) hat die von Kekulé (6) beim Behandeln von Dibrombernsteinsäure mit Kali nicht aufgefundene *Acetylendicarbonsäure* $C_4H_2O_4$ dargestellt. Dibrombernsteinsäure und Isodibrombernsteinsäure liefern dieselbe Säure, welche sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und bei 100° sich schon zersetzt. Sie krystallisirt mit zwei Molekülen Wasser. Das *saure Kaliumsalz* C_4HKO_4 bildet glänzende Krystalle. Das *Natriumsalz* $C_4Na_2O_4 + 3^1/_2 H_2O$ krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Das *Bleisalz* $C_4PbO_4 + H_2O$ ist in Wasser unlöslich. Das *Silbersalz,* welches sich rasch zersetzt, detonirt beim Schlagen und Erhitzen heftig. Das *Zinksalz* konnte nicht rein erhalten werden.

H. Lescoeur (7) empfiehlt zur Reindarstellung der *Valeriansäure* das Verhalten derselben, mit Kalium und Natrium

(1) Ann. Chem. **188**, 42. — (2) JB. f. 1875, 540; f. 1876, 585. — (3) Ber. 1177, 928. — (4) JB. f. 1876, 535. — (5) Ber. 1877, 838. — (6) JB. f. 1861, 360. — (7) Bull. soc. chim. [2] **27**, 104.

saure Salze zu bilden, zu benutzen. Man fügt zu einem Aequivalent neutralen Salzes zwei Aequivalente Valeriansäure und läfst in der Kälte krystallisiren. Die ausgeschiedenen Krystalle werden getrocknet. Die Säure gewinnt man aus diesen sauren Salzen am vortheilhaftesten, indem man dieselben der Destillation unterwirft. Etwas über 200° geht reine Säure über. Man unterbricht die Destillation, wenn die Temperatur auf 300° gestiegen ist.

E. Schmidt und Sachsleben (1) haben Derivate der *Isopropylessigsäure* (Salze, Aether, Amid, Anilid, Brom-, Amido-, Oxyisopropylessigsäure) untersucht und sie mit den von Fittig und Clark (2) dargestellten Derivaten der gewöhnlichen Valeriansäure identisch gefunden. Beim Erhitzen der Oxysäure auf 200° entstand ein *Valerolactid* $C_5H_8O_2$.

E. Schulze und J. Barbieri (3) haben aus Kürbiskeimlingen *Glutaminsäure* durch Extrahiren mit Weingeist, Eindampfen und Ausfällen mit Bleiessig dargestellt. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde mit Salzsäure gekocht, mit Bleiacetat versetzt, filtrirt, abgedampft und mit Alkohol gemischt. Die ausgeschiedenen Bleisalze wurden mit Schwefelwasserstoff zerlegt, im Filtrat wurde die Salzsäure durch Silberoxyd weggenommen und nach abermaligem Filtriren eingedampft. Beim Erkalten schied sich Glutaminsäure aus. 100 g trockene Kürbiskeimlinge lieferten 1,75 g Säure. Es ist anzunehmen, dafs in den Keimlingen sich *Glutamin* $C_5H_8NO_3 . NH_2$ findet.

W. Markownikoff (4) hat gefunden, dafs die vortheilhafteste Darstellung des *normalen Pyroweinsäureanhydrids* in der Einwirkung von Acetylchlorid in ätherischer Lösung auf pyroweinsaures Silber beruht. Es gelingt nur schwierig, das Anhydrid rein darzustellen. Dasselbe bildet weifse feine Nadeln, welche bei 56 bis 57° schmelzen. Es siedet unter Zersetzung bei 282 bis 287°. Mit Alkohol längere Zeit in Berührung bildet

(1) Ber. 1877, 2226 (Corresp.). — (2) JB. f. 1865, 319 u. f. 1866, 318. — (3) Ber. 1877, 199. — (4) Ber. 1877, 972, 1102 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 28, 152, 349 (Corresp.).

es den sauren Aethyläther der Pyroweinsäure. Beim langsamen Destilliren der Pyroweinsäure geht zuerst Wasser über, bei 282 bis 285° eine krystallinische Masse, welche bei 80 bis 85° schmilzt und ein Gemisch von Säure und Anhydrid ist. Eben so verläuft die Reaction, wenn Pyroweinsäure mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt wird.

E. Reboul und E. Bourgoin (1) haben die *gewöhnliche Pyroweinsäure* der Elektrolyse unterworfen. In einer concentrirten Lösung derselben trat am negativen Pol Wasserstoff, am positiven Pol Sauerstoff auf, gemischt mit wenig Kohlensäure und Kohlenoxyd. Wandte man pyroweinsaures Kali an, so setzten sich am +Pol Krystalle des sauren Salzes an, welche nach einiger Zeit verschwanden. Die Flüssigkeit enthielt dann freie Pyroweinsäure. Lösungen, welche Alkalien im Ueberschuſs enthielten, entwickelten reichlich Gas, bestehend aus Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Wird nach E. Bourgoin und E. Reboul (2) *normale Pyroweinsäure* (8,5 g) mit Brom (21 g) und Wasser (10 ccm) auf 145° erhitzt, so entsteht nur Bromwasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Bei dem Erhitzen auf nur 118 bis 120° verschwindet das Brom langsamer. Es entsteht Kohlensäure und Bromwasserstoff. Beim Abkühlen scheiden sich Krystalle von Dibrombernsteinsäure aus. Wendet man 7,2 g Pyroweinsäure, 18 g Br und 15 ccm Wasser an und erhitzt 90 Stunden auf 100°, so erhält man neben Tetrabromäthan *Dibrompyroweinsäure.*

E. Bourgoin (3) erhielt beim Behandeln der gewöhnlichen *Pyroweinsäure* mit Brom (1 Mol.) im geschlossenen Gefäſse bei 120° neben ganz geringen Mengen einer anscheinend einfachgebromten Säure als Hauptmenge *Bromcitrapyroweinsäureanhydrid.* Bei Anwendung von 2 Molekülen Brom entstand dagegen *Bromcitraconsäureanhydrid.* Bromcitrapyroweinsäure-

(1) Compt. rend. **84**, 1231. — (2) Compt. rend. **84**, 556; Ber. 1877, 733. — (3) Ann. chim. phys. [5] **12**, 419; Compt. rend. **85**, 77; **84**, 776.

anhydrid schmilzt bei 104 bis 105°, besitzt das spec. Gewicht 1,935 bei 23°, ist leicht in Alkohol und Aether, wenig in Chloroform löslich und giebt beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr bei 130° Kohlensäure und Allylen. Wurden 4 Mol. Brom mit Pyroweinsäure auf 130 bis 132° erhitzt, so entstand neben Kohlensäure *Acetylentetrabromür* (1) $C_2H_2Br_4$, welches bei 0° die Dichte 2,93 besafs und bei etwa 200° unter theilweiser Zersetzung siedete. Es unterschied sich von den bekannten Acetylentetrabromüren (1), von denen das eine bei —17° flüssig ist, das andere aber bei 54,5° schmilzt, dadurch, dafs es bei —17° erstarrte.

Die Krystallformen der isomeren *Monobrombrenzweinsäuren* bestimmte A. Arzruni (2). Die *Citrabrombrenzweinsäure* gehört dem monosymmetrischen Systeme an. Das Achsenverhältnifs ist a : b : c = 0,7504 : 1 : 1,1175; β = 84°5′. Hauptformen sind : c (001) 0P, b (010) ∞P∞, m (110) ∞P, —p (111) —P, +p (1̄11) +P, q (011) P∞, a (100) ∞P∞. Winkel m : a = 36°53′. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach a und b. Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zur Symmetrieebene. Die *Itabrombrenzweinsäure* gehört ebenfalls dem monosymmetrischen Systeme an. Das Achsenverhältnifs ist hier a : b : c = 0,2914 : 1 : 0,4101; β = 65°38′. Formen sind : m (110) ∞P, q (011) P∞ und b (010) ∞P∞.

A. v. Grote und B. Tollens (3) empfehlen statt Ihrer (4) früheren Angaben zur Darstellung der *Levulinsäure* die Anwendung von 1000 g Kandiszucker, 1000 g Wasser und 100 g roher englischer Schwefelsäure. Die nach viertägigem Erhitzen im Salzbade erhaltene Flüssigkeit wird mit Aether 10- bis 12mal ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand nach dem Erhitzen im Wasserbad der Destillation unterworfen. Man erhält neben Ameisensäure bei 218 bis 225° siedende *Levulinsäure*, welche bei wiederholter Destillation, wobei der Siedepunkt auf

(1) JB. f. 1862, 442; f. 1866, 509 u. f. 1874, 320. — (2) Zeitschr. Kryst. 1, 439. — (3) Ber. 1877, 1440. — (4) JB. f. 1874, 604.

235 bis 255° steigt, erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 33,5°. Der *Levulinsäureäthyläther* $C_6H_7O_3 . C_2H_5$ .siedet bei 200 bis 201°. Grote und Tollens fanden, dafs nicht nur *Levulose*, sondern auch *Glycose* mit Schwefelsäure in geringer Menge Levulinsäure bildet.

R. Fittig (1) vervollständigte die von Kopp und Ihm (2) angestellte Untersuchung der Säuren im *Römisch-Kamillenöl*. Der bei 160° übergehende Theil des Verseifungsproducts bestand wesentlich aus *Isobuttersäure*, welcher wahrscheinlich kleine Mengen von *Methacrylsäure* beigemengt waren. Andere Säuren wurden nicht nachgewiesen. Gegenüber den Angaben Demarçay's (3) bestätigte Fittig die Beobachtung, dafs die *Angelicasäure* bei anhaltendem Kochen vollständig in die isomere *Tiglinsäure* übergehe, glaubt jedoch nicht mit Ihm (Demarçay) annehmen zu können, dafs im Römisch-Kamillenöl keine Tiglinsäure enthalten sei, weil nach der Verseifung und grofser Verdünnung mit Wasser bei der Destillation Tiglinsäure übergehe. Aufserdem liefere der bei 200 bis 201° siedende Theil des Oels bei der Verseifung viel Angelicasäure und sehr wenig Tiglinsäure, dagegen der bei 204 bis 205° siedende viel Tiglinsäure und wenig Angelicasäure. — A. Isenbeck (4) liefs auf *Tiglinsäure* und *Angelicasäure* Brom einwirken. Erstere lieferte ein festes *Dibromid* in theoretischer Menge, letztere einen Brei mit circa 65 Proc. der theoretischen Menge von *Dibromid*. Beide Dibromide schmolzen bei 83 bis 83,5° und zeigten überhaupt keine Verschiedenheiten. Mit Bromwasserstoff verbanden sich beide Säuren ebenfalls, die Tiglinsäure rascher als die Angelicasäure.

E. Schmidt (5) hat die Vermuthung Geuther's und Fröhlich's (6), dafs die im *Crotonöl* enthaltene *Tiglinsäure* identisch mit der von Frankland und Duppa (7) dargestellten *Methylcrotonsäure* sei, bestätigt. In Krystallform und optischen

(1) Ber. 1877, 513. — (2) JB. f. 1876, 541. — (3) Daselbst, 542. — (4) Ber. 1877, 515. — (5) Ber. 1877, 835. — (6) JB. 1870, 672. — (7) JB. f. 1865, 385.

Eigenschaften stimmen sie überein; beide Säuren schmelzen bei 64° und sieden bei 196 bis 197°. Ebenso stimmen die Kalk- und Barytsalze überein. Kalihydrat liefert beim Schmelzen mit beiden Säuren Propionsäure und Essigsäure. Brom wirkt ein unter Bildung von Dibromvaleriansäure. Jodwasserstoffsäure liefert Jodvaleriansäure. Jodwasserstoffsäure und amorpher Phosphor führt beide Säuren beim Erhitzen auf 160° in Methyläthylessigsäure über. In den höher als Tiglinsäure siedenden Antheilen des *Crotonöls* wurde eine Flüssigkeit $C_6H_{10}O_2$ (vielleicht Pyroterebinsäure oder Hydrosorbinsäure) gefunden. Aufserdem fanden sich in dem Oel *Ameisensäure, Essigsäure* und *Isobuttersäure*. Der bei 174 bis 175° siedende Theil gab mit Kalk ein krystallisirtes Salz, bestehend aus einer Verbindung von *valeriansaurem* und *tiglinsaurem Kalk*. Die Valeriansäure ist als *Isopropylessigsäure* aufzufassen.

A. Rücker (1) und W. v. Miller (2) gaben Beiträge zur Geschichte der *Methylcrotonsäure*.

A. Claus (3) hat in Gemeinschaft mit D. v. Wasowicz die bei der Einwirkung von Kaliumcyanid auf *Chlorcrotonsäureäther* (4) neben Tricarballylsäure entstehende zweibasische Säure eingehender untersucht. Es gelang, das *Kalium-* und *Silbersalz* der zunächst entstandenen *Cyancrotonsäure* darzustellen. Beim Zersetzen des Kaliumsalzes mit Salzsäure entsteht unter Wasseraufnahme das saure Ammoniumsalz der *Crotaconsäure*

$$C_3H_4\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix} + 2\,H_2O = C_3H_4\begin{matrix}COONH_4\\COOH\end{matrix}.$$

Die Säure, aus dem Ammoniumsalz dargestellt, ist in Wasser sehr leicht löslich und schwierig in kleinen Krystallen zu erhalten, welche bei 119° schmelzen. Beim Erhitzen über 130° zersetzt sie sich unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Crotonsäure. Sie ist also von der isomeren Ita-, Mesa- und Citraconsäure verschieden. *Bromwasserstoff* bildet mit Crotacon-

(1) Ber. 1877, 1954. — (2) Daselbst, 2086. — (3) Ber. 1877, 822. — (4) JB. f. 1876, 535.

säure eine *Brombrenzweinsäure*, welche ebenfalls verschieden von den aus Ita-, Mesa- und Citraconsäure erhaltenen Brombrenzweinsäuren ist. Dieselbe bildet lange seidenglänzende Nadeln, welche bei 141° schmelzen.

R. Fittig und A. Landolt (1) theilten Ihre Untersuchungen (2) über *Ita-*, *Citra- und Mesaconsäure* ausführlicher mit.

R. Fittig und A. Landolt (3) bestätigten die Angaben Kekulé's (4) über die Verschiedenheit der *Citradibrombrenzweinsäure* von *Mesadibrombrenzweinsäure*. Die Citradibrombrenzweinsäure schmilzt bei 150°, die Mesadibrombrenzweinsäure bei 170°. Die Citrasäure ist in Wasser fast doppelt so leicht löslich, als die Mesasäure. Beide geben beim Erhitzen mit Wasser dieselbe Brommethacrylsäure.

E. Ihlée (5) theilte Untersuchungen über die *Pyromeconsäure* $C_5H_4O_3$ mit. Dieselbe schmolz bei 121,5° und siedete bei 227 bis 228°. Wurde eine concentrirte heifse alkoholische Lösung mit alkoholischem Kali versetzt, so bildete sich beim Erkalten ein Krystallbrei von pyromeconsaurem Kalium $C_5H_3O_3K$, widersprechend den Angaben von Stenhouse (6) und Brown (7), welche angaben, es schiede sich hierbei die freie Pyromeconsäure aus. Das Kaliumsalz ist sehr unbeständig. Das Baryumsalz und Calciumsalz entstanden, wenn man die Carbonate dieser Metalle mit einer Lösung der Säure kochte, bis neutrale Reaction eintrat; bei längerem Kochen trat Zersetzung ein. Beides sind saure Salze von analoger Zusammensetzung: $(C_{10}H_7O_6)_2\overset{\prime\prime}{M} = (C_5H_3O_3)_2\overset{\prime\prime}{M} + 2\,C_5H_4O_3$. Das Kupfersalz $(C_5H_3O_3)_2Cu$ krystallisirte in seideglänzenden grünen Nadeln. Es gelang nicht, den Aethyläther darzustellen. In rauchender Salpetersäure löste sich die Pyromeconsäure unter Kohlensäureentwicklung auf, die Lösung enthielt nur Oxalsäure. Beim

(1) Ann. Chem. 188, 71. — (2) JB. f. 1876, 558. — (3) Ber. 1877, 516; vgl. Fittig, diesen Bericht S. 658. — (4) JB. f. 1862, 318. — (5) Ann. Chem. 188, 31. — (6) Ann. Chem. Pharm. 49, 18. — (7) JB. f. 1852, 469.

Kochen mit Barythydrat entstand unter Roth- und Braunfärbung der Flüssigkeit ein Niederschlag, der bald grau wurde. Aus dem wässerigen Destillat schieden sich Oeltröpfchen aus, welche Silbersalze reducirten (vielleicht ein Aldehyd). Der Niederschlag bestand aus Baryumcarbonat. Der Destillationsrückstand enthielt ameisensaures Baryum.

Vermischt man nach A. Pinner (1) *Hexylchloral* mit etwa 2 Thl. rauchender Salpetersäure, läfst die Mischung 24 Stunden in kaltem Wasser stehen und giefst dann in die 6- bis 8fache Menge Wasser, so scheidet sich *Trichlorcapronsäure* $C_6H_9Cl_3O_2$ als ein Oel aus, welches nach mehreren Tagen erstarrt. Durch Auflösen derselben in Benzol und Zusatz von Petroleumäther zu der gesättigten Lösung erhält man die neue Säure als feines Krystallpulver. Sie ist in Wasser fast unlöslich, aufserordentlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, etwas schwerer in Petroleumäther. Schmelzpunkt 64°. Durch Behandlung mit Zinkpulver wird derselben (abweichend von dem Verhalten der Trichlorbuttersäure) alles Chlor entzogen, unter Bildung von *Hexylensäure* $C_6H_{10}O_2$. Diese krystallisirt aus Aether in glänzend weifsen langen flachen biegsamen Nadeln, aus Petroleumäther in rautenförmigen, über einander geschobenen Blättchen, schmilzt bei 39°, ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Petroleumäther und bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig. Ob sie mit Frankland und Duppa's (2) Aethylcrotonsäure identisch ist, bleibt fraglich.

H. Schnapp (3) erhielt durch Behandeln von Diäthylacetessigäther und Natriumamalgam die *Diäthyl-β-oxybuttersäure* :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C(C_2H_5)_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2\,H_2O + Na_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ C(C_2H_5)_2 \\ | \\ COONa \end{array} + NaHO + HOC_2H_5.$$

(1) In der S. 610 angeführten Abhandlung. — (2) JB. f. 1865, 383. — (3) Ber. 1877, 1953, 2227 (Corresp.).

Die Säure ist eine in Wasser schwerlösliche dicke Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen in Aethylaldehyd und Diäthylessigsäure spaltet.

C. Haushofer (1) beschrieb die Krystallform der *Diäthoxalsäure* $C_6H_{12}O_3$ (Schmelzpunkt 80°) (2). Sie bildet trikline Krystalle der Combination a = (100) ∞P̄∞, b = (010) ∞P̆∞, c = (001) 0P, tafelförmig nach b. Einmal beobachtet p = (110) ∞P', woraus das Achsenverhältniſs a : b = 0,2653 : 1 folgt. Achsenwinkel im oberen vorderen rechten Oktanten α = 68°56', β = 114°12', γ = 107°40'. Beobachtete Winkel a : b = 79°30', b : c = 105°43', a : c = 70°8', p : b = 65°49'. Ausgezeichnet spaltbar nach a.

Derselbe (1) beschrieb die Krystallform des *diäthoxals. Baryums* $(C_6H_{11}O_3)_2Ba + 5 H_2O$. System rhombisch; a : b : c = 0,9683 : 1 : 1,6797. Combinationen : c = (001) 0P, p = (111) P, q = (551) 5P. Die Krystalle sind tafelförmig und vollkommen spaltbar nach der Basis c, die Flächen p und q sind sehr schmal und durch oscillatorische Repetition gestreift, daher die Messungen nur annähernde Mittelwerthe sind : p : c = 67°30', p : p = 83°10'. Unter gewissen Umständen bildet die Substanz eigenthümliche Vierlingskrystalle nach dem Gesetz : je zwei hemimorph ausgebildete Individuen (Basis und eine Pyramidenhälfte) verwachsen nach dem brachydiagonalen Hauptschnitt; je zwei solcher Zwillinge verbinden sich in entgegengesetzter Stellung nach dem basischen Pinakoïd.

Th. Pusch (3) empfiehlt für pharmaceutische Zwecke das *citronensaure Natronkali* wegen seiner Unveränderlichkeit an der Luft. 100 Thl. Citronensäure werden in der hinreichenden Menge Wasser gelöst, mit 108 Thl. Kaliumcarbonat und 221 Thl. Natriumcarbonat versetzt und zur Syrupconsistenz eingedampft. Das Salz krystallisirt in Prismen.

Ch. A. Bell und E. Lapper (4) erhielten bei der trockenen

(1) Zeitschr. Kryst. **1**, 619. — (2) JB. f. 1865, 378. — (3) Arch. Pharm. [3] **11**, 47. — (4) Ber. 1877, 1961.

Destillation des *Ammoniumsaccharats* neben Ammoniak und Kohlensäure *Pyrrol*, während Schleimsäure bei dieser Operation aufser diesem auch Carbopyrrolamid liefert. *Aethylaminsaccharat* giebt bei der Destillation Aethylpyrrol.

A. Behr (1) hat im Melado, dem eingedickten Safte des Zuckerrohrs, neben Oxalsäure, durch Verdünnen mit Wasser, Ausfällen mit Bleiacetat und Zersetzen desselben im Schwefelwasserstoff, *Aconitsäure* (0,149 Proc.) nachgewiesen. Der Schmelzpunkt derselben liegt nicht wie angegeben bei 140°, sondern höher (172 bis 173 oder 187°). Die Aconitsäure ist ein beständiger Begleiter des Zuckers im Zuckerrohr, wie es die Citronensäure in der Zuckerrübe ist.

Th. Mehlis (2) untersuchte auf's Neue die durch Oxydation des Oenanthols mit Salpetersäure entstehende *Oenanthylsäure*, wesentlich zur Entscheidung der Frage ihrer Identität mit Schorlemmer's Heptylsäure aus Heptan. C. Schorlemmer (3) macht darauf aufmerksam, dafs diese Frage bereits durch Seine und Grimshaw's (4) Untersuchung desselben Gegenstandes entschieden sei; Er weist ferner darauf hin, dafs Er schon früher die Salpetersäure für ein ungeeignetes Oxydationsmittel zur Darstellung fetter Säuren erklärt habe und dafs die von Mehlis angegebenen Eigenschaften der Oenanthylsäure diese Ansicht bestätigen. In der That sprechen diese Eigenschaften und die von Mehlis bei der Darstellung Seiner Säure beobachteten Erscheinungen nicht für die vollkommene Reinheit derselben und wir beschränken daher unseren Bericht auf die nicht bereits von Schorlemmer und Grimshaw beschriebenen Derivate. *Oenanthylsaures Ammonium* erhält man beim Vermischen von Oenanthylsäure mit Ammoniakflüssigkeit als eine Gallerte, die beim Trocknen das überschüssige Ammoniak entweichen läfst. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; die alkoholische Lösung hinterläfst es beim

(1) Ber. 1877, 351. — (2) Ann. Chem. 185, 358. — (3) Daselbst 186, 395. — (4) JB. f. 1873, 609.

Verdunsten als eine amorphe, weifse, sich fettig anfühlende Kruste, die schon bei Handwärme schmilzt. Erhitzt man das Salz vorsichtig höher, so entweicht zuerst Wasser und Ammoniak, dann sublimirt *Oenanthylamid.* Dieses Amid sowie Oenanthonitril erhielt Mehlis ferner nach der von E. A. Letts (1) angegebenen Methode durch Erhitzen von Oenanthylsäure mit Schwefelcyankalium und Fractioniren des Productes. Das *Oenanthonitril* $C_7H_{13}N$, welches durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge, Waschen und Rectificiren gereinigt wurde, ist eine klare farblose neutrale Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,895 bei 22°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es siedet zwischen 175 und 178° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Es riecht bei gewöhnlicher Temperatur schwach aromatisch, beim Erwärmen widerlich. An der Luft ist es wenig beständig. Beim Kochen mit Alkalien giebt es önanthylsaures Kalium und Ammoniak. Das *Oenanthamid* $C_7H_{15}NO$ ist ein fester Körper, welcher bei 94 bis 95° schmilzt, leicht sublimirt und zwischen 250 und 258° destillirt. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, scheidet sich aus der wässerigen Lösung beim Verdunsten in irisirenden Blättchen aus, aus der alkoholischen in spiefsigen Nadeln, die unter dem Mikroskop als rhombische Säulen mit zwei schiefen Endflächen erscheinen und dem monoklinen System angehören. Durch längeres Kochen mit Wasser, schneller mit Alkalien zersetzt es sich, unter Bildung von önanthylsaurem Ammonium. *Oenanthylsäureanhydrid* $(C_7H_{13}O)_2O$, nach bekannten Methoden dargestellt, ist eine helle dickliche Flüssigkeit von neutraler Reaction, vom spec. Gewicht 0,932 bei 21° und Siedepunkt 268 bis 271°. Mit Ammoniak liefert es das obige Amid (2).

A. Lieben und G. Janecek (3) stellten aus Hexyljodür durch Behandeln mit Kaliumcyanid und Zersetzen des gebildeten Hexylcyanürs mit alkoholischem Kali *Oenanthylsäure* dar. Die-

(1) JB. f. 1872, 682. — (2) Vgl. Chiozza und Malerba, JB. f. 1854, 444. — (3) Ann. Chem. 187, 139.

selbe war farblos, dickflüssig und von sehr saurem Geschmack. In der Kälte erstarrte sie zu einer blätterig-krystallinischen Masse, welche bei etwa — 10° schmolz. Der Siedepunkt lag bei 222,4° (corr.). Das spec. Gewicht wurde zu 0,935 bei 0°, zu 0,9198 bei 20°, zu 0,9084 bei 40° gefunden. Der *Oenanthylsäureäther*, aus der Säure durch Mischen mit Schwefelsäure und Alkohol dargestellt, siedete bei 189,3°. Das spec. Gewicht war bei 0° 0,8879, bei 20° 0,8716, bei 40° 0,8589. Das *Calciumsalz* $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$ bildete verfilzte, silberglänzende Krystalle. Das *Baryumsalz* $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$ bestand meistens aus undeutlich krystallisirten Krusten, selten aus prismatischen Nadeln. 100 Thl. Wasser lösen bei 8 bis 10° 1,6743 Thl. des Salzes. Die Oenanthylsäure aus Hexyljodür ist identisch mit der von Franchimont (1) aus Heracleumöl dargestellten Heptylsäure, und mit der durch Oxydation von Oenanthol erhaltenen Säure.

A. Bauer und J. Schuler (2) ist es gelungen, aus Amylendicyanid *Pimelinsäure* darzustellen. Da es nicht gelang, das Amylendicyanid rein zu erhalten, so liefsen Sie in ein Gemisch von *Amylendibromid* und Kaliumcyanid in alkoholischer Lösung langsam alkoholisches Kali fliefsen, während erhitzt wurde. Es entwich Ammoniak; nach längerem Erhitzen wurde der Alkohol abdestillirt, wobei Monobromamylen mit überging, der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der vom Aether aufgenommenen Säure wurde das *Calciumsalz* dargestellt, welches die charakteristischen Eigenschaften des pimelinsauren Kalks zeigte. Neben der Pimelinsäure scheint aufser geringen Mengen Ameisensäure eine zweite mit Pimelinsäure *isomere* Säure zu entstehen, welche noch nicht im reinen Zustande gewonnen werden konnte.

Beim Erhitzen der Terpenylsäure für sich spaltet sich, wie O. Krafft (3) nachgewiesen hat, dieselbe in Kohlensäure und *Teracrylsäure* $C_7H_{12}O_2$, eine neue, mit der Brenzterebinsäure

(1) JB. f. 1873, 609. — (2) Ber. 1877, 2031; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **76**, 18. — (3) Ber. 1877, 521, 1659, 1740 (Corresp.); ausführlich: Inauguraldissertation, Zürich 1877.

homologe Säure. Die Ausbeute ist gering (15 Proc. der Terpenylsäure). Das Destillat wird mit Alkali gesättigt, das Unlösliche abgehoben und die klare Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure destillirt. Die Säure geht in Form von Oeltropfen mit den Wasserdämpfen über. Die *Teracrylsäure* bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 216 bis 218° siedet. Das *Calciumsalz* $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$ ist leicht löslich und krystallisirt in langen durchsichtigen Nadeln, die an der Luft verwittern. Das *Silbersalz* $C_7H_{11}O_2Ag$ läfst sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren und bildet dann kleine farblose Nadeln. Wird das Kaliumsalz längere Zeit mit concentrirter Kalilauge auf dem Wasserbad erhitzt, so geht die Teracrylsäure in eine *isomere* Säure über, welche schwach nach Cymol riecht und ein in zolllangen Nadeln krystallisirendes Kalksalz $\begin{matrix} C_7H_{11}O_2 \\ C_7H_{11}O_2 \end{matrix}\rangle Ca$ bildet, welches in heifsem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem. Das Silbersalz wurde nicht krystallinisch erhalten. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstanden zwei Säuren, von denen die eine Ameisensäure war.

A. Baeyer (1) theilte eine Untersuchung über das *Furfurol* mit. Erhitzt man Furfurol gemäfs Perkin's (2) synthetischem Verfahren mit 2 Thl. essigs. Natron und 4 Thl. Essigsäureanhydrid acht Stunden lang zum Sieden, so erstarrt die Masse beim Erkalten zu Krystallen, welche sich in warmer Sodalösung lösen. Auf Zusatz einer Säure zu dieser Lösung scheidet sich *Fulfuracrylsäure* $C_7H_6O_3$ ab. Mit Thierkohle gereinigt krystallisirt dieselbe aus heifsem Wasser in dünnen, mehrere Centimeter langen farblosen spröden Nadeln, welche bei 135° schmelzen. Die Säure bildet sich nach der Gleichung :

$$C_4H_3O . CHO + CH_3 . COOH = C_4H_3O . CH{=}CH . COOH + H_2O.$$

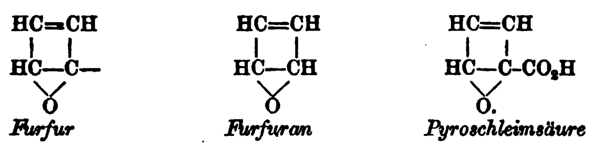
Sie riecht zimmetartig und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. In kaltem Wasser ist sie schwer (in circa 500 Thl.), in heifsem leichter löslich. Sie giebt mit concentrirter Salzsäure oder

(1) Ber. 1877, 355, 695, 1358. — (2) Vgl. JB. f. 1875, 590.

Schwefelsäure eine grüne Färbung (1). Natriumamalgam führt sie in *Furfurpropionsäure* $C_7H_8O_3 = C_4H_3O.CH_2.CH_2.COOH$ über, eine krystallinische, bei 50 bis 51° schmelzende Masse, welche noch stärker zimmtartig riecht und sich in warmer Salzsäure mit gelbrother Farbe löst. Versetzt man eine wässerige Lösung derselben mit genau 1 Mol. Brom, entfärbt die gelbliche Flüssigkeit vorsichtig mit schwefliger Säure und giefst sie dann sofort auf 3 Mol. frisch gefälltes Silberoxyd, so bildet sich das Silbersalz der *Furonsäure* $C_7H_8O_5$ durch eine Reaction, welche (abgesehen von der Kohlensäureabspaltung) der Bildung von Fumarsäure aus Pyroschleimsäure analog ist (2). Nachdem man (für 1,4 g Furfurpropionsäure) 2½ Stunden bei 65 bis höchstens 70° digerirt, setzt man Salzsäure zu und extrahirt mit Aether. Die Furonsäure krystallisirt beim Erkalten der heifsen wässerigen, mit Thierkohle behandelten Lösung in farblosen zarten Nadeln vom Schmelzpunkt 180°. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser und in Aether; in Salzsäure löst sie sich farblos, in Schwefelsäure mit röthlichgelber Farbe. Das *Silbersalz* ist ein weifser Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser wenig ändert. *Hydrofuronsäure* $C_7H_{10}O_5$ bildet sich durch Behandlung einer wässerigen Lösung von Furonsäure mit Natriumamalgam, oder auch durch Erhitzen derselben mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 160°. Sie bildet farblose, in Wasser sehr leicht, in Aether schwer lösliche Nadeln, welche bei 112° schmelzen. Das *Silbersalz* fällt als weifser Niederschlag bei Zusatz von Silbernitrat zum Ammoniaksalz. Es ist in heifsem Wasser nicht unbedeutend löslich und färbt sich leicht grau. Durch weitere Reduction der Furonsäure (Erhitzen mit 5 Thl. HJ vom Siedepunkt 127° und ½ Thl. Phosphor auf 200°) entsteht eine Säure $C_7H_{12}O_4$, welche mit der *Pimelinsäure* von Schorlemmer und Dale (3) identisch ist. Beide schmelzen bei 100°. Auf Grund von Betrachtungen, auf welche hier nur verwiesen werden

(1) Auch *Furfuralkohol* giebt im reinen Zustande mit Salzsäure eine grüne Färbung. — (2) Limpricht, JB. f. 1873, 602. Die für obige Reaction von Baeyer aufgestellte Gleichung ist unrichtig. — (3) JB. f. 1874, 618.

kann, gelangt Baeyer zu folgenden Structurformeln für die Gruppe „Furfur" C_4H_3O (1), das Tetraphenol, welches Er *Furfuran* zu nennen vorschlägt und die Pyroschleimsäure :



A. Baeyer und P. Tönnies (2) erhielten, analog der Bildung der Furfuracrylsäure (s. d. vor. Art.), *Furfurangelicasäure* $C_9H_{10}O_3$ = C_4H_3O . CH=CH . CH_2 . CH_2 . CO_2H durch zwölfstündiges Erhitzen von Furfurol mit normalem Buttersäureanhydrid und butters. Natron auf 100 bis 180°. Nach dem Behandeln mit Kohle scheidet sich die Säure aus heifsem Wasser in farblosen seideglänzenden Nadeln aus, welche bei 87 bis 88° schmelzen. Natriumamalgam reducirt sie leicht zu *Furfurvaleriansäure* $C_9H_{12}O_3$. Anders verläuft die Reaction mit Isobuttersäure; sie beginnt schon bei 70° unter Kohlensäureentwickelung und ist bei 150° nach vier Stunden vollendet. Das Hauptproduct ist *Furfurbutylen* $C_8H_{10}O$ = C_4H_3O . CH=CH . CH_2 . CH_3, ein farbloses Oel, welches bei 153° siedet und einen an Carabus sycophanta erinnernden Geruch besitzt.

R. Schiff (3) theilte Seine Arbeiten über das *Furfuramid* und *Furfurin* (4) mit. Letzteres entsteht, wenn trockenes Furfuramid in kochende verdünnte Kalilauge eingetragen wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 116°. Essigsäureanhydrid löst das Furfurin beim Erwärmen leicht unter Bildung von *Monoacetylfurfurin*. Dasselbe ist sehr beständig, bräunt sich bei 240° und schmilzt bei 250° unter Zersetzung. Jodäthyl, Jodmethyl, Natrium und salpetrige Säure greifen es nicht an. Wird Furfurin in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumnitrit versetzt, so fällt nach einiger Zeit ein gelblicher Körper aus, der nach der Reinigung bei 94 bis 95° schmilzt und der Formel $C_{30}H_{27}N_5O_{15}$ entspricht.

(1) Vgl. R. Schiff, diese Seite. — (2) Ber. 1877, 1364. — (3) Gazz. chim. ital. 1877, 412; Ber. 1877, 1186. — (4) Vgl. JB. f. 1853, 473.

Mit Salzsäure und Platinchlorid bildet er ein Doppelsalz $(C_{30}H_{27}N_5O_{15}HCl)_2PtCl_4$. Ganz anders wirkt salpetrige Säure auf Furfuramid. Dasselbe wird in Furfurol und Ammoniaksalz gespalten und dabei ersteres unter heftiger Reaction verharzt. Nascirender Wasserstoff ist ohne Wirkung auf das Furfurin, ebenso die Senföle. Dagegen verbinden sich letztere mit Furfuramid: das Allylsenföl zu der Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O_3 + CSNC_3H_5$, welche bei 118° schmilzt, das Phenylsenföl zu der Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O_3 + CSNC_6H_5 + H_2O$. Wird Acetylfurfurin in eisessigsaurer Lösung mit Brom behandelt und das Product in Wasser gegossen, so scheidet sich ein gelbweißes Pulver von Hexabromacetylfurfurin aus. Es muß also jede Gruppe „Furfur" (C_4H_3O) zwei Bromatome aufgenommen haben, welches eine doppelte Bindung in dem Complexe C_4H_3O voraussetzt.

In der Absicht, ihre Zersetzungsproducte kennen zu lernen, hat W o r o n z o f f (1) die *Dipropoxalsäure* $C(C_3H_7)_2OH.COOH$ dargestellt.

M. S a y t z e f f (2) berichtet ausführlicher über die *Diallyloxalsäure* (3). Dieselbe löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung scheidet sich die Säure in Oeltropfen aus. Der Schmelzpunkt der krystallisirten Säure liegt bei 48,5°, der Erstarrungspunkt bei 35°. Das *Baryumsalz* $(C_8H_{11}O_3)_2Ba$ scheidet sich aus der eingeengten Lösung im Exsiccator in Gestalt eines dünnen Häutchens auf der Oberfläche aus, welches später zu Boden fällt und einem neuen Häutchen Platz macht. Dieses besteht aus mikroskopischen Nadeln. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Dieselbe Erscheinung zeigt das *Zinksalz* $(C_8H_{11}O_3)_2Zn + 1^1/_2 H_2O$ beim Abdampfen seiner Lösung. Das *Bleisalz* $(C_8H_{11}O_3)_2Pb + 2H_2O$ krystallisirt aus concentrirten Lösungen bei langsamem Verdunsten in sternförmig vereinigten, ziemlich großen monoklinen Krystallen,

(1) Ber. 1877, 1104 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **28**, 350 (Corresp.). — (2) Ann. Chem. **185**, 183. — (3) JB. f. 1876, 571.

welche eine Combination von drei Pinakoïden darstellen; durch Vorwalten des Klinopinakoïds werden sie tafelförmig. Das *Calciumsalz* scheidet sich in dünnen Häutchen ab, welche aus mikroskopischen runden, strahlig geäderten Scheiben bestehen. Das *Silbersalz* ist leicht löslich in Wasser; die Lösung bräunt sich allmählich selbst im Dunkeln und im Vacuum. Der corrigirte Siedepunkt des *Diallyloxalsäureäthers* liegt bei 213,6°.

R. Fittig (1) berichtete ausführlicher (2) über die *Xeronsäure*.

E. Sauer (3) hat das Verhalten verschiedener Terpene zu Salpetersäure und Chromsäure studirt. Es entstanden aus Tereben und dem Terpen des Citronenöls bei der Oxydation dieselben Producte wie aus Terpentinöl. Die erhaltene *Terpenylsäure* ist vollkommen identisch mit der aus Terpentinöl erhaltenen. Die Terpenylsäure geht beim Behandeln mit Barymhydrat, wie O. Krafft (4) nachwies, in *Diaterpenylsäure* über. Der *Aethyläther* ist fest. Das *Baryumsalz* $C_8H_{12}BaO_5$ bildet feine Nadeln.

Ueber die aus dem *Rohpetroleum* dargestellte *Säure* (5) $C_{11}H_{20}O_2$ berichteten C. Hell und E. Medinger (6) weiter. Bei der Oxydation sowohl mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure als auch mit Salpetersäure, mit welch' letzterer man lange kochen mufs, traten Essigsäure, sehr geringe Mengen Kohlensäure und eine Säure auf, von der es unentschieden gelassen wird, ob sie *Nonylsäure* $C_9H_{18}O_2$, oder, wie es der Formel $C_{11}H_{20}O_2$ besser entspricht, eine um zwei Wasserstoff ärmere Säure $C_9H_{16}O_2$ ist. Das Auftreten von Essigsäure, welche die Methylgruppe in der ursprünglichen Säure und von Nonylsäure resp. Nonylonsäure, welche die Gruppe C_9H_{17} oder C_9H_{15} voraussetzt, schliefst die Anwesenheit von Carboxylgruppen in der Säure $C_{11}H_{20}O_2$ aus. C. Hell und E. Medinger halten eine der folgenden Constitutionen für die wahrscheinlichste:

(1) Ann. Chem. 188, 59. — (2) JB. f. 1876, 574. — (3) Ber. 1877, 522. — (4) Daselbst 1660. — (5) JB. f. 1874, 626. — (6) Ber. 1877, 451.



C. T. Kingzett (1) hat beim Verseifen der Cacaobutter durch fractionirte Krystallisation des Verseifungsproducts zwei Säuren erhalten, von denen die eine die Zusammensetzung der *Lorbeersäure* $C_{12}H_{24}O_2$ besitzt, aber erst bei 57,5° schmilzt. Die andere Säure, *Theobromsäure* genannt, hat die Zusammensetzung $C_{64}H_{128}O_2$ und schmilzt bei 72,2°. Sie destillirt in höherer Temperatur unzersetzt und ist elektrisch, welche Eigenschaft besonders das Silbersalz zeigt.

L. Limpach (2) hat die Arbeiten Overbeck's (3) über die Oxydation der *Stearolsäure* wiederholt. Er fand, dafs die nach bekannten Methoden dargestellte Stearolsäure beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in der Kälte, übereinstimmend mit Overbeck's Angaben, ein grünliches, zu einer halbfesten Masse erstarrendes Oel liefert. Aus demselben konnte durch kochendes Wasser Azaleïnsäure (9 Proc.) ausgezogen werden. Aus dem in Alkohol gelösten Rückstande schied sich die Stearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_4$ in grünlichen Blättchen aus. Die davon getrennte Mutterlauge zerfiel in zwei Schichten, eine alkoholische, welche nur noch etwas Stearoxylsäure enthielt, und eine ölige, welche nicht, wie Overbeck angiebt, *Azelaldehydsäure* $C_9H_{16}O_3$ enthielt. Beim Verseifen wurde daraus *Pelargonsäure* neben einer in grüngelben Tafeln krystallisirenden Substanz erhalten, welche sich als die von Chiozza (4) entdeckte *Nitrosopelargonsäure* erwies, $C_9H_{16}O_2(NO)_2$. Dieselbe verpuffte beim Erhitzen. Aufserdem entstand der *Aethyläther* der Pelargonsäure $C_9H_{17}O_2 . C_2H_5$.

G. Goldschmiedt (5) hat im Anschlufs an Seine (6)

(1) Ber. 1877, 2248 (Corresp.). — (2) Ann. Chem. 190, 294. — (3) JB. f. 1866, 330. — (4) JB. f. 1852, 499. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 74, 394. — (6) JB. f. 1876, 579.

theoretischen Betrachtungen über die Isomerie der Oelsäuren und Elaïdinsäuren, betreffs welcher wir auf die Abhandlung verweisen, die *Brassidinsäure* der Einwirkung von schmelzendem Kali unterworfen, wobei sich Arachinsäure bildete. Dabei gebildete Essigsäure gelang es nur qualitativ nachzuweisen.

P. Latschinoff (1) hat durch Oxydation des Cholesterins mit Kaliumpermanganat zwei einbasische Säuren : *Cholestensäure* $C_{26}H_{42}O_4$ und *Oxycholestensäure* $C_{26}H_{42}O_5$ und eine zweibasische Säure, *Dioxycholestensäure* $C_{26}H_{42}O_6$, erhalten. Die Säuren sind in Ammoniak löslich und geben mit allen Metallsalzen aufser denen der Alkalien amorphe Niederschläge. Die Salze der Säuren unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln. Wie die Cholsäure werden die drei Säuren durch Kaliumpermanganat zu Essigsäure, Kohlensäure und Cholesterinsäure oxydirt. Bei der Oxydation der Cholsäure tritt weder Stearin-, Palmitin- noch Margarinsäure auf, welche nur einer unreinen Säure ihre Entstehung verdanken.

Schalfeeff (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Cerotinsäure* fortgesetzt und Seine früheren Angaben bestätigt gefunden.

Aromatische Säuren.

G. Lunge (4) berichtet über von Petri ausgeführte Versuche zur Darstellung von *Benzoësäure*, aus Benzylchlorid durch Kochen mit Salpetersäure. Als günstige Verhältnisse erwiesen sich : 100 Benzylchlorid, 300 Salpetersäure von 35° B. und 200 Wasser. Diese werden 10 Stunden am Rückflufskühler gekocht, bis der Geruch nach Bittermandelöl und Benzylchlorid verschwunden ist und die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Masse von Benzoësäure, ohne Oeltropfen, erstarrt.

(1) Ber. 1877, 82, 232, 2059 (Corresp.). — (2) Bull. soc. chim. [2] **27**, 372 (Corresp.). — (3) JB. f. 1876, 580. — (4) Ber. 1877, 1275 (Corresp.).

R. Schultz (1) hat bei einer Wiederholung beziehungsweise Fortsetzung der Untersuchung von Aronheim und Dietrich (2) aus dem bei 196° siedenden Dichlortoluol durch Ueberführung in Dichlorbenzotrichlorid und Zersetzung desselben mit Wasser *drei Dichlorbenzoësäuren* erhalten, nämlich 1) die *α-Dichlorbenzoësäure* vom Schmelzpunkt 201°; 2) die bei 156° schmelzende *β-Dichlorbenzoësäure* von Beilstein, Claus und Pfeiffer und Thiel (3); 3) die von Aronheim und Dietrich als *β*-Dichlorbenzoësäure bezeichnete Säure, welche Er (Schultz) *γ-Dichlorbenzoësäure* nennt. Er findet den Schmelzpunkt der letzteren bei 126,5° (uncorr.) und beschreibt folgende Salze derselben. Das *Baryumsalz* $(C_6H_3Cl_2CO_2)_2Ba + 3^1/_2 H_2O$ (über $CaCl_2$ getrocknet) krystallisirt besser aus Alkohol als aus Wasser in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln. Verliert über Schwefelsäure Krystallwasser. Bei 4° löst Wasser 4,7, absoluter Alkohol 3,8 Proc. von dem Salz. *Kaliumsalz* $C_6H_3Cl_2CO_2K + 5 H_2O$ (über $CaCl_2$ getrocknet), krystallisirt aus Wasser in prächtigen Nadeln und ist sehr leicht löslich. *Ammoniumsalz* $C_6H_3Cl_2CO_2NH_4 + H_2O$. Feine Nadeln, deren wässerige Lösung beim Kochen Ammoniak verliert. Das *Zinksalz* $(C_6H_3Cl_2CO_2)_2Zn + 1^1/_2 H_2O$ (über $CaCl_2$ getrocknet) scheidet sich beim Kochen seiner concentrirten Lösung aus und löst sich beim Erkalten wieder auf. Das *Kupfersalz* ist ein blaues unkrystallinisches Pulver, äußerst schwer in kaltem und heißem Wasser, sowie in Alkohol löslich. Das *Chlorid* ist eine wasserhelle, bei 244° ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit. Das *Amid* krystallisirt aus Alkohol und Wasser in schönen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 166°. Folgende Tabelle enthält die Hauptmerkmale der isomeren Dichlorbenzoësäuren :

(1) Ann. Chem. **187**, 260 bis 274. — (2) JB. f. 1875, 363. — (3) Daselbst, 563.

	Schmelzpunkt	Wassergehalt des Baryumsalzes	Löslichkeit des Baryumsalzes	Zinksalz	Amid, Schmelzpunkt
α	201°	4 H_2O	100 H_2O lösen bei 18° 1,10 Thl.	keine Abscheidung beim Kochen	188°
β	156°	3 H_2O	bei 16° 2,64 Thl.	die concentrirte Lösung scheidet beim Kochen das Salz ab, es löst sich beim Abkühlen	155°
γ	126,5°	$3^1/_2$ H_2O	bei 4° 4,7 Thl.		166°

M. Rhalis (1) hat die *Orthobrombenzoësäure* eingehender untersucht. Er stellte dieselbe durch Einwirkung von übermangans. Kali auf Orthobromtoluol dar und reinigte sie mit Hülfe des Baryumsalzes. Die Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in langen weifsen Nadeln, schmilzt bei 150° und sublimirt in feinen Blättchen. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich, aufserordentlich leicht in Alkohol und Aether. Von den Salzen sind die der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser leicht, die der schweren Metalle meist schwer löslich. Einige werden in alkoholischer Lösung schon durch Kohlensäure zersetzt. Das *Kaliumsalz* $C_6H_4BrCO_2K + 2 H_2O$ krystallisirt in grofsen luftbeständigen klinorhombischen Tafeln, welche bei 180° wasserfrei werden und bei 245° ohne Zersetzung schmelzen. Das *Natriumsalz* $C_6H_4BrCO_2Na$ krystallisirt aus Wasser wie das Kaliumsalz, aus Alkohol in fettig anzufühlenden glänzenden Blättchen. In beiden Medien ist es äufserst löslich. Das *Baryumsalz* krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln von der Formel $(C_6H_4BrCO_2)_2Ba + 2 C_2H_5.OH$. Durch Einleiten von Kohlensäure in seine alkoholische Lösung wird die Hälfte des Baryums als $BaCO_3$ abgeschieden. In Wasser ist es sehr leicht löslich. Das *Calciumsalz* $(C_6H_4BrCO_2)_2Ca + 3 H_2O$ ist in Wasser und Alkohol schwerer löslich und scheidet sich aus letzterem in flockigen Massen aus. Das *Kupfersalz* $(C_6H_4BrCO_2)_2Cu + H_2O$ wurde durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Kupfersulfat und Con-

(1) Inauguraldissertation, Marburg 1877.

centriren des Filtrats in intensiv grünen Blättchen erhalten, welche sich, einmal ausgeschieden, in kaltem Wasser nicht mehr, in kochendem erst nach längerer Zeit lösen. Es schmilzt bei 257° unter Zersetzung. In kaltem Alkohol ist es löslich und krystallisirt daraus in feinen grünen Nadeln; beim Kochen der alkoholischen Lösung fällt ein auch in heifsem Wasser unlösliches *basisches Salz* $C_6H_4BrCO_2Cu.OH$ von himmelblauer Farbe aus. Das *Bleisalz* wird durch doppelte Umsetzung als weifse flockige Masse erhalten, die sich beim Umrühren oder Erhitzen harzig zusammenballt. Löst man dasselbe durch anhaltendes Kochen mit Alkohol, so krystallisirt es in feinen seideglänzenden Nadeln von der Formel $(C_6H_4BrCO_2)_2Pb + C_2H_5.OH$. Es schmilzt nach Verlust des Krystallalkohols bei 180°. Das *Zinksalz* $(C_6H_4BrCO_2)_2Zn$ ist eine glasige Masse, welche unter Wasser schmilzt und sich dann löst; aus alkoholischer Lösung wird es in kugeligen Gebilden erhalten. Das *Silbersalz* ist ein weifser Niederschlag, der sich am Lichte, sowie beim Kochen mit Wasser schwärzt. Der *Methyläther* $C_6H_4BrCO_2CH_3$, aus dem Silbersalz erhalten, ist eine bei 246 bis 247° siedende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Der *Aethyläther* $C_6H_4BrCO_2C_2H_5$ ist ebenfalls flüssig und siedet bei 254 bis 255°. Durch Nitriren der Orthobrombenzoësäure entsteht eine *Nitroorthobrombenzoësäure* $C_6H_3(NO_2)BrCOOH$, welche aus Wasser in feinen, schwach gelblichen Nadeln krystallisirt, bei 179 bis 180° schmilzt und unzersetzt sublimirt. Sie ist in kaltem Wasser etwas löslich, leicht in heifsem und sehr leicht in Alkohol. Das *Baryumsalz* $[C_6H_3(NO_2)BrCO_2]_2Ba + 5H_2O$ bildet schwach gelbliche, concentrisch gruppirte Nadeln, welche sich in kaltem Wasser schwerer lösen als das orthobrombenzoësaure Salz. Das *Silbersalz* ist ein weifser, höchst lichtempfindlicher Niederschlag. Der *Aethyläther* $C_6H_3(NO_2)BrCO_2C_2H_5$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, bei 65 bis 66° schmelzenden Nadeln und wird schon beim Kochen mit Wasser verseift. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° wird die Säure theils in Para-

nitranilin, theils in 1, 2, 5 Nitroamidobenzoësäure umgewandelt; letztere entsteht ebenfalls beim Erhitzen der Nitrobrombenzoësäure mit wässerigem Ammoniak auf 130°. Es folgt hieraus die gegenseitige Parastellung von NO_2 und Br in der Nitroorthobrombenzoësäure.

A. D. Lawrie hat, wie H. Hübner (1) mittheilt, die beiden aus Metabrombenzoësäure durch Nitriren entstehenden Bromnitrobenzoësäuren (2) vermittelst der Diazoverbindungen in *Dibrombenzoësäuren* umgewandelt. Die α-Dibrombenzoësäure $C_6H_3Br_{[3]}Br_{[2\alpha]}CO_2H_{[1]}$ (aus α-Metabromorthonitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 250°) bildet in Wasser schwer lösliche lange Nadeln, die bei 228° schmelzen und ein in Wasser schwer lösliches, in farblosen Nadeln krystallisirendes *Baryumsalz* $(C_6H_3Br_2CO_2)_2Ba + 4^1/_2 H_2O$ geben. Diese Eigenschaften stimmen auffallenderweise genau mit denen der Parametabrombenzoësäure von Hübner und Burghard (3). Die β-Dibrombenzoësäure $C_6H_3Br_{[3]}Br_{[2\beta]}CO_2H_{[1]}$ (aus β-Metabromorthonitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 141°) bildet kurze farblose, bei 153° schmelzende Nadeln, die nicht viel löslicher als Metabrombenzoësäure sind. Das *Baryumsalz* $(C_6H_3Br_2CO_2)_2Ba + 6^1/_2 H_2O$ ist leicht löslich in Wasser und dünnem Alkohol und bildet breite farblose Nadeln. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in langen Nadeln, aus Alkohol ohne Krystallwasser. Das *Bleisalz* bildet kleine farblose Nadeln mit 5 Mol. H_2O. Neben der β-Säure entstehen noch: a) eine *Tribrombenzoësäure* $C_6H_2Br_3COOH$, die in farblosen, bei 178° schmelzenden Nadeln krystallisirt und ein in Tafeln krystallisirendes *Baryumsalz* mit 3 Mol. Wasser und ein weifses, in Wasser unlösliches *Bleisalz* bildet; b) eine *Dibromsalicylsäure* in farblosen, bei 221° schmelzenden Nadeln, deren Lösung sich mit Eisenchlorid tief violett färbt. E. F. Smith hat die oben erwähnte Parametabrombenzoësäure in *Parametabromnitrobenzoësäure*

(1) Ber. 1877, 1704. — (2) JB. f. 1868, 552. — (3) JB. f. 1875, 563.

$C_6H_2Br_{[4]}Br_{[3]}NO_2.COOH_{[1]}$ übergeführt. Dieselbe bildet zarte farblose, bei 162° schmelzende Nadeln und ist wahrscheinlich mit der Säure von Hübner und Angerstein (1) identisch. Durch Zinn und Salzsäure wird sie zu *Parametabromamidobenzoësäure*, farblose, bei 225° schmelzende Nadeln, reducirt. Aus der entsprechenden Diazoverbindung entsteht durch Bromwasserstoff eine *Tribrombenzoësäure* $C_6H_2Br_{[4]}Br_{[3]}Br.CO_2H_{[1]}$, welche in Wasser kaum löslich ist, aus Alkohol in kleinen farblosen Nadeln krystallisirt und bei 195° schmilzt. Ihr leicht lösliches *Baryumsalz* enthält 5 Mol. H_2O. Daneben entsteht ein *Dibromsalicylsäure* $C_6H_2Br_{[4]}Br_{[3]}OH_{[2]}COOH_{[1]}$ vom Schmelzp. 218°; sie krystallisirt in Nadeln und färbt sich mit Eisenchlorid violett. Smith hat ferner aus Orthobromnitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 177°) die Amidosäure $C_6H_3Br_{[2]}NH_2CO_2H_{[1]}$ (Schmelzpnukt 180°) und aus dieser eine *Dibrombenzoësäure* $C_6H_3Br_{[2]}Br.CO_2H_{[1]}$ dargestellt; diese bildet farblose Nadeln, ihr in Warzen krystallisirendes *Baryumsalz* ist wasserfrei. J. W. Raveill hat Parabrombenzoësäure in $C_6H_3Br_{[4]}NO_{2[3]}CO_2H_{[1]}$ (Schmelzp. 199°) und diese in $C_6H_3Br_{[4]}NH_{2[3]}CO_2H_{[1]}$ verwandelt. Natriumamalgam führte letztere in Metamidobenzoësäure über. Aus dem krystallisirenden Chlorid der Parabrombenzoësäure stellte Er das in farblosen Blättern krystallisirende Anilid $C_6H_4Br_{[4]}CONHC_6H_5$ (Schmelzpunkt 197°) dar. R. Rollwage hat die aus Salicylsäure und Brom entstehende *Dibromsalicylsäure* genauer untersucht. Sie bildet farblose Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind und bei 219° schmelzen. Ihre Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. H. Vollbrecht erhielt durch Einwirkung von Brom auf Metamidobenzoësäure die *Tribromamidobenzoësäure* $C_6H.NH_{2[3]}Br_3.CO_2H_{[1]}$ und aus dieser eine *Tribrombenzoësäure* vom Schmelzpunkt 186,5°. Letztere bildet Nadeln und ist in Wasser schwer löslich. Das in Tafeln krystallisirende Baryumsalz enthält $5^1/_2$ Mol. H_2O.

(1) JB. f. 1871, 603.

H. Bücking (1) beschrieb die *Krystallform* der Metanitrobenzoësäure und des paranitrobenzoësauren Baryums. *Metanitrobenzoësäure* (Schmelzpunkt 141°). System monoklin. a : b : = 0,9625 : 1 : 1,2915, β = 88°58′. Die Krystalle sind tafelförmig nach c = (001) 0P. Ferner beobachtet p = (110) ∞P, o = (̄111) + P, o′ = (211) 2P2, q = (011) P∞, r = (201) + 2P∞. Winkel o : c = 61°45′, p : c = 89°15′, p : p = 87°48′. Unvollkommen spaltbar nach b. Optische Achsenebene b; eine Mittellinie bildet mit c 40°50′ im stumpfen Achsenwinkel. *Paranitrobenzoës. Baryum.* System monoklin; a : b : c = 2,2907 : 1 : 2,5354, β = 66°32′. Beobachtete Formen c = (001) 0P, r = (101) − P∞, r′ = (̄101) + P∞, o = (111) − P, o′ = (̄111) + P. Die Krystalle sind tafelartig nach c und nach der Symmetrieachse verlängert. Winkel c : a = 66°52′ (2), c : o = 60°25′, a : o = 58°57′. Optische Achsenebene ist die Symmetrieebene.

C. Haushofer (3) hat ebenfalls und im Allgemeinen übereinstimmend mit Bücking (s. d. vor. Art.) die *Krystallform* der *Metanitrobenzoësäure* und des *paranitrobenzoësauren Baryums* beschrieben. Ferner : *Orthonitrobenzoësäure.* Krystallsystem triklin. a : b : c = 0,5316 : 1 : ?; α = 130°35′, β = 104°58′, γ = 115°26′. Combination a = (100) ∞P̄∞, b = (010) ∞P̆∞, c = (001) 0P, p = (1̄10) ∞,′P. Winkel a : b = 69°0′, b : c = 51°46′, a : c = 88°5′, a : p = 39°49′. *Orthonitrobenzoësaures Baryum* $[C_6H_4(NO_2)CO_2]_2Ba + 4 H_2O$. Triklin. a : b : c = 0,6146 : 1 : 0,6299; α = 100°20′, β = 109°18′, γ = 85°26′. Gewöhnliche Combination a = (100) ∞P∞, b = (010) ∞P̆∞, c = (001) 0P, dann n = (1̄10) ∞,′P und o = (110) ∞P,′, bisweilen die Tetartopyramide p = (11̄1) P, und s = (01̄1) ′P̆∞. Sehr häufig hemitrope Zwillinge (Zwillingsebene b) mit den Tetartopyramiden x und y und dem Hemidoma z, welche

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 390. — (2) Im Verzeichniſs der Flächen fehlt a. — (3) Zeitschr. Kryst. 1, 508.

nicht genau bestimmt werden konnten. Winkel a : b = 91°15', b : c = 80°40', a : c = 71°11', p : b = 71°41', p : c = 60°45'. Dasselbe Salz hat auch Köbig (1) mit nur geringen Abweichungen in den Winkeln gemessen. — *Orthoamidobenzoësäure.* System rhombisch. a : b : c = 0,5959 : 1 : 0,8601. Beobachtete Flächen p = (111) P, a = (100) ∞P̄∞, b = (010) ∞P̆∞. Winkel p : p = 52°11, p : a = 63°41'.

A. Arzruni (2) hat die *Krystallform* der drei isomeren *Nitrobenzoësäureäthyläther* untersucht. *Orthonitrobenzoësäureäther* (Schmelzpunkt 30°). System triklin. a : b : c = 0,8673 : 1 : 0,8052. α = 98°35', β = 84°3', γ = 108°21'. Grofse wasserhelle Krystalle mit einem Stich in's Grünlichgelbe, prismatischer Habitus nach der Zone der Verticalachse. Combination: a = (100) ∞P̄∞, b = (010) ∞P̆∞, c = (001) 0P, m = (110) ∞P,', d = (10$\bar{1}$) ,P̄,∞, q' = (101) ,P'∞, 'q = (0$\bar{1}$1) 'P̆,∞. Winkel a : b = 109°37,5', a : c = 86°46', b : c = 101°6,5', q' : b = 56°26', d : a = 50°44,5'. Auf der Fläche a bildet eine Auslöschungsrichtung mit der Verticalen etwa 7³/₄° im spitzen Winkel α; auf b etwa 11° mit der Verticalen im spitzen Winkel β. — *Metanitrobenzoësäureäther* (Schmelzpunkt 47°). System monoklin. a : b : c = 1,0756 : 1 : 0,6749. β = 58°42,5'. Combination : a = (100) ∞P∞, c = (001) 0P, m = (110) ∞P, p = ($\bar{1}$11) + P. Tafelartig nach a. Spaltbar sehr vollkommen nach c. Gemessene Winkel a : c = 58°42,5', a : m = 42°36,5', c : p = 49°26'. Optische Achsenebene die Symmetrieebene. Die erste Mittellinie steht fast senkrecht zu c (etwas geneigt im spitzen Winkel β). Achsenwinkel für Li-Licht 57°41', für Na-Licht 58°20', für Tl-Licht 59°10°. — *Paranitrobenzoësäureäther.* Kleine hellgelbe Krystalle mit sehr glänzenden Flächen. System triklin. a : b : c = 0,5355 : 1 : 0,3211. α = 83°50', β = 87°17', γ = 92°52'. Combination : a = (100) ∞P̄∞, b = (010) ∞P̆∞, c = (001)

(1) Zeitschr. Kryst. **1**, 504, Anm. — (2) Zeitschr. Kryst. **1**, 441.

0P, m = (110) ∞P,', d = ($\bar{1}$01) ,P,∞. Tafelartig nach b. Winkel a : c = 87°34', a : b = 92°35', b : c = 83°57', d : c 31°28', m : b = 62°16'. Eine Auslöschungsrichtung ist auf der Fläche b gegen die Verticalachse für weifses Licht unter 28° im spitzen Winkel β geneigt.

F. Fittica (1) hat Seine (2) Untersuchung über *isomere Nitrobenzoësäuren* abgeschlossen. Durch Einwirkung von Aethylnitrat auf eine ätherische Lösung von Benzoësäure bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure kann nach Ihm die Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 127° bei Einhaltung der angegebenen Vorschrift zuverlässig gewonnen werden. Dieselbe löst sich bei 16° in 379,7 Thl. Wasser, während Metanitrobenzoësäure bei derselben Temperatur 425 Thl. Wasser erfordert. Sie verändert sich durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder häufiges Umkrystallisiren nicht (3); dagegen liefert ihr Baryumsalz nach einmaligem Umkrystallisiren beim Zersetzen mit Salzsäure die bei 135° schmelzende Nitrobenzoësäure und nach dreimaligem Umkrystallisiren Metanitrobenzoësäure. Das Baryumsalz der Säure vom Schmelzpunkt 127° und ist in kaltem Wasser fast unlöslich und enthält (wie das der Metanitrobenzoësäure) 4 Mol. Krystallwasser. Durch Zersetzung ihres Silbersalzes mit Aethyljodid unter Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung über 18° wird ein in kleinen, schwach gelblichen, geruchlosen Nadeln krystallisirender *Nitrobenzoësäureäther* vom Schmelzpunkt 37° erhalten, welchen Fittica für den eigenthümlichen Aether der bei 127° schmelzenden Säure erklärt. Zur Darstellung der derselben entsprechenden *Amidobenzoësäure* stellt man durch partielle Einwirkung von Schwefelammonium zunächst das Ammoniaksalz einer molekularen *Verbindung* von *Nitro-* und *Amidobenzoësäure* dar und leitet in dessen mit wenig Ammoniak versetzte Lösung bei 70 bis 80° so lange Schwefelwasserstoff ein, bis eine vom Schwefel abfiltrirte Probe durch verdünnte Schwe-

(1) Ber. 1877, 481. — (2) JB. f. 1876, 585. — (3) Vgl. JB. f. 1875, 569, Anm. (2).

felsäure in der Kälte nicht mehr gefällt wird. — Die bei 135° schmelzende Nitrobenzoësäure besitzt dieselbe Löslichkeit wie die Säure vom Schmelzpunkt 127° (1 Thl. in 373 Thl. Wasser von 16°) und liefert denselben Aethyläther (Schmelzp. 37°). Ihr Baryumsalz enthält ebenfalls 4 Mol. H_2O. — Fittica erhielt ferner zwei *Nitrobenzoësäuren* von den Schmelzpunkten 128° und 142°, welche dadurch als eigenthümlich charakterisirt sind, daſs sowohl die freien Säuren als ihre Salze citronengelb gefärbt sind. Die *citronengelbe Säure* vom Schmelzpunkt 128° wird erhalten durch Eintropfen einer Mischung gleicher Moleküle Benzoylchlorid und Aethylnitrat in reine concentrirte Schwefelsäure bei 70 bis 80°. Nach einigem Stehen gieſst man die Mischung in Wasser und krystallisirt die abgeschiedene Säure dreimal aus Wasser um und zwar anfangs unter Zusatz von Thierkohle. 1 Thl. dieser Säure löst sich bei 16° in 284,5 Thl. Wasser. Die *citronengelbe Säure* vom Schmelzpunkt 142° entsteht beim Eintropfen von 1 Mol. Aethylnitrat in eine Auflösung von 1 Mol. Benzoësäure in concentrirter Schwefelsäure. Die weitere Behandlung ist wie vorhin. Von der so dargestellten Säure erfordert 1 Thl. zur Lösung 309,1 Thl. Wasser von 16°.

F. Fittica (1) beschrieb ferner die Darstellung der *Benzoënitrobenzoësäure* (2) genauer. Als Reactionstemperatur wählt Er 50° statt wie früher 75°. Sie löst sich bei 16° in 861,8 Thl. Wasser und wird weder durch Umkrystallisiren noch durch Einleiten von Wasserdampf in ihre heiſse wässerige Lösung zerlegt. Ihr *Aethyläther*, welcher nach wiederholter Rectification unter vermindertem Luftdruck bei 282 bis 285° siedet, ist eine grünliche Flüssigkeit von schwachem, etwas stechendem und nicht im Entferntesten an Benzoësäureäther erinnerndem Geruch. Auch von dieser Benzoënitrobenzoësäure wird eine *citronengelb* gefärbte und leichter (in 769,1 Thl. Wasser von 16°) lösliche

(1) Ber. 1877, 486. — (2) JB. f. 1876, 586.

Modification aus Benzoylchlorid und Aethylnitrat erhalten, wobei man von dem letzteren entsprechend weniger verwendet als bei der Darstellung der citronengelben Nitrobenzoësäure (s. oben). — Nach derselben Methode (Eintröpfeln von Aethylnitrat in die schwefelsaure Lösung) erhielt Fittica (1) aus Zimmtsäure die beiden isomeren *Nitrozimmtsäuren*, aus Benzaldehyd den S. 612 besprochenen Nitrobenzaldehyd.

H. Salkowski (2) hat einige Doppelsalze zweier organischer Säuren untersucht (3). *Benzoëparanitrobenzoës. Strontium* $\left(C_6H_4\left\langle{NO_2 \atop COO}\right. . Sr . C_6H_5COO\right) + H_2O$ krystallisirt in kleinen Drusen, wenn man ein Gemenge von Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure in molekularen Antheilen unter Anwendung von so viel Wasser mit kohlensaurem Strontium sättigt, dafs die filtrirte Lösung beim Abkühlen klar bleibt. Beim Verdunsten derselben krystallisirt zunächst paranitrobenzoësaures und sodann aus der stark eingeengten Mutterlauge das neue Salz. In analoger Weise bildet sich, und zwar leichter, das *Calciumsalz* $\left(C_6H_4\left\langle{NO_2 \atop COO}\right. . Ca . C_6H_5COO\right) + 3H_2O$, welches dem vorigen im Aeufsern sehr ähnlich ist. — Doppelsalze von *Benzoësäure* und *Metanitrobenzoësäure* mit Baryt oder Strontian konnten nicht erhalten werden; dagegen bildete sich ein *Calciumsalz* $\left(C_6H_4\left\langle{NO_2 \atop COO}\right. . Ca . C_6H_5COO\right) + 3H_2O$ in oben beschriebener Weise, das aus mikroskopischen, concentrisch vereinigten Nadeln bestand. Die aus diesem Salz abgeschiedene *Benzoëmetanitrobenzoësäure* schmolz zwischen 125 und 135° und spaltete sich bei der Destillation in flüchtige Benzoësäure und Metanitrobenzoësäure (4). — Im Anschlufs hieran erwähnt Derselbe noch einiger früher dargestellter Doppelsalze zweier organischer Säuren.

(1) Ber. 1877, 489. — (2) Ber. 1877, 1257. — (3) JB. f. 1876, 587. — (4) Vgl. F. Fittica, im vorigen Artikel.

L. Liebermann (1) zeigte, wie man aus der rohen, nach Gerland's Methode dargestellten und einmal umkrystallisirten *Nitrobenzoësäure*, welche nicht immer gleich hoch, gewöhnlich aber zwischen 115 und 120° schmelze und für Nitrobenzoësäure stimmende Analysen gebe, durch passendes Umkrystallisiren des Barytsalzes Säuren von verschiedenem Schmelzpunkt, u. A. 127 und 135° (also denen der Säuren Fittica's (2)) erhalten, andererseits aber auch reine Meta- und Orthonitrobenzoësäure isoliren könne, während ein über 200° schmelzender Antheil wahrscheinlich die Parasäure sei. Die (übrigens nicht neue) Erfahrung, daſs Gemische von Säuren niedriger schmelzen als ihre Bestandtheile, bestätigt Er durch folgende Beobachtungen. Es schmilzt ein Gemisch von ungefähr gleichen Theilen

Oxybenzoësäure (200°) und Paraoxybenzoësäure (210°) bei 148 bis 152°,
Oxybenzoësäure und Salicylsäure (155°) bei 126 bis 134°,
Paraoxybenzoësäure und Salicylsäure bei 140 bis 150°,

während ein Gemisch aller drei Säuren zwischen 120 und 130° schmilzt.

E. Widnmann (3) giebt nachstehende Tabelle über *Schmelzpunkte von Gemischen der verschiedenen Nitrobenzoësäuren* (4):

Mischungsverhältniſs	Ortho- u. Meta-	Ortho- u. Para-	Meta- u. Para-
10 : 10	92 bis 98°	200°	165 bis 205°
10 : 5	125°	142 bis 190°	127 bis 185°
10 : 1	140°	141°	130 bis 155°
10 : 0,5	144°	145°	132 bis 133°
10 : 0,2	146°	147°	134 bis 135°
10 : 0,1	146°	145°	135 bis 136°
0,1 : 10	132 bis 135°	233 bis 237°	236 bis 238°
0,2 : 10	132 bis 134°	228 bis 235°	232 bis 237°
0,5 : 10	132 bis 140°	222 bis 235°	215 bis 234°
1 : 10	132 bis 133°	200 bis 225°	205 bis 230°
5 : 10	112°	210 bis 216°	195 bis 208°.

(1) Ber. 1877, 1036. — (2) Vgl. die vorhergehenden Artikel. — (3) Ber. 1877, 1159. — (4) Die freien Nitrobenzoësäuren wurden aus den gut krystalli-

A. Michael (1) wiederholte die von A. W. Hofmann (2) ausgeführte Oxydation des Acettoluidids an den Succinyl- und Phtalylderivaten des Toluidins. Das *Paratolylsuccinimid* $C_6H_4 . CH_3 . N(CO . C_2H_4 . CO)$ (3) wird durch Oxydation mit 6 Molekülen (4) Kaliumpermanganat in *Oxysuccinylparamidobenzoësäure* $C_{11}H_{11}NO_5 = C_6H_4(COOH)NH(CO.C_2H_4.COOH)$ übergeführt (5). Diese stellt gelbliche Nadeln dar, welche bei 225 bis 226° schmelzen, sich wenig in kaltem, reichlicher in heifsem Wasser, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heifsem Alkohol lösen. Das *Ammoniumsalz* ist ziemlich leicht löslich, weniger das *Barymsalz*, welches aus heifsem Wasser in Blättchen krystallisirt. Das *Bleisalz* und *Kupfersalz* sind weifse, resp. blaue Niederschläge, welche sich ebenfalls in heifsem Wasser lösen. Das *Silbersalz* $C_{11}H_9Ag_2NO_5$ ist ein weifser flockiger Niederschlag. Beim Kochen mit Salzsäure liefert die Säure *Paramidobenzoësäure* (50 bis 60 Proc. der theoretischen Menge). Durch Oxydation des *Orthotolylsuccimids* (leicht lösliche, bei 75° schmelzende Krystallbüschel) wurde keine Säure erhalten. *Paratolylphtalimid* $C_{15}H_{11}NO_2$ wird durch Zusammenschmelzen und Destilliren gleicher Mol. Phtalsäure und Paratoluidin erhalten und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 200°, welche sich selbst in kochendem Wasser und in kaltem Alkohol fast nicht, in heifsem Alkohol dagegen lösen. Es ist sublimirbar. Wegen seiner Schwerlöslichkeit wird es von Kaliumpermanganat nur sehr schwer zu *Oxyphtalylparamidobenzoësäure* $C_6H_4 \langle {CO\text{-}NH\text{-}C_6H_4\text{-}COOH \atop COOH}$ oxydirt. Dieselbe ist in Wasser

sirten Barytsalzen, von welchen das der Ortho- und Parasäure von Haushofer (dieser Bericht S. 735) krystallographisch untersucht wurden, abgeschieden. In allen Fällen, wo zwei weiter auseinander liegende Temperaturen angegeben sind, bezeichnen die niedrigsten das anfangende Erweichen, die höchsten die vollständige Schmelzung. — (1) Ber. 1877, 576. — (2) JB. f. 1876, 689. — (3) Taylor, JB. f. 1875, 742. — (4) Bei Anwendung geringerer Mengen entsteht gleichzeitig Tolylsuccinaminsäure. — (5) Eine isomere Säure ist von Muretow (JB. f. 1872, 713) aus Metamidobenzoësäure und Bernsteinsäure dargestellt.

fast ganz unlöslich. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 275 bis 277°. Mit Salzsäure erhitzt liefert sie Paramidobenzoësäure.

H. Hübner und A. Böcker (1) führten die beim Nitriren der Metanitrobenzoësäure entstehende *Dinitrobenzoësäure* (Schmelzpunkt 204 bis 205°) durch Behandlung mit Schwefelammonium in *Nitroamidobenzoësäure* (lange hell goldglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 208°) und diese vermittelst der Diazoverbindung einerseits in Metanitrobenzoësäure über, andererseits in eine *Chlornitrobenzoësäure*, welche kleine farblose, in Wasser schwer lösliche und bei 147° schmelzende Nädelchen bildet. Mit Zinn und Salzsäure behandelt giebt letztere eine bei 215 bis 216° schmelzende *Chloramidobenzoësäure* in langen farblosen, aus Wasser leicht krystallisirenden Nadeln, welche nach abermaligem Diazotiren u. s. w. Metachlorbenzoësäure liefert. Hiermit ist die fragliche Dinitrobenzoësäure als *Dimetadinitrobenzoësäure* erkannt. L. Grube (2) stellte als der obigen Nitroamidobenzoësäure die *Nitrohydroxybenzoësäure* $C_6H_3 . NO_{2[5]}OH_{[3]}COOH_{[1]}$ (ein mikroskopisch krystallinischer gelbbrauner, in Wasser kaum, in Alkohol leicht löslicher Niederschlag) und R. Rollwage (2) durch Behandlung mit Aethylbromid die *Nitroäthylamidobenzoësäure* $C_6H_3 . NO_{2[5]}NH_{[3]}C_2H_5COOH_{[1]}$ dar. Die letztere ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in ganz kleinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 208°. Ihr *Baryumsalz* $(C_6H_3 . NO_2 . NHC_2H_5 . CO_2)_2Ba + 4 H_2O$ bildet schöne hellrothe Nadeln.

Nach P. Friedländer (3) krystallisirt die *Trinitrobenzoësäure* (4) im rhombischen System. a : b : c = 0,8770 : 1 : 0,5715. Combination p = (110) ∞P, b = (010) ∞P̆∞ vorherrschend, r = (101) P̄∞. Winkel p : p = 82°25′, r : r = 59°30′. Keine deutliche Spaltbarkeit. Optische Achsenebene

(1) Ber. 1877, 1702; hier wie in den folgenden oder früheren Mittheilungen Hübner's folgen wir der Uebersichtlichkeit wegen nicht Seiner Bezeichnung der Gruppen am Benzolkern, sondern der im JB. üblich gewordenen. Vgl. S. 733 und 749. — (2) Daselbst, 17. — (3) Zeitschr. Kryst. 1, 623. — (4) JB. f. 1870, 689.

(001) 0P, Achse b erste Mittellinie. Doppelbrechung positiv. Scheinbarer Achsenwinkel in Luft für Li-Roth 90°25′, für Na-Gelb 84°36′, für Tl-Grün 78°5′.

Wie H. Hübner (1) mittheilt, hat E. v. Schwartz die isomeren *Nitrobenzanilide* (2) weiter nitrirt. Hierbei tritt auch in die Benzoylgruppe eine Nitrogruppe ein. *Paranitrobenzanilid* (Schmelzpunkt 199°) giebt ein *Trinitrobenzanilid* vom Schmelzpunkt 165°, welches sich in Metanitrobenzoësäure und Dinitroanilin vom Schmelzpunkt 176° spalten läfst und demnach wohl $C_6H_3 . NO_{2[4]}NO_{2[2]}NH_{[1]}(CO_{[1]}C_6H_4NO_{2[3]})$ ist. *Orthonitrobenzanilid* (Schmelzpunkt 94°) giebt ebendasselbe Trinitrobenzanilid. *Metanitrobenzanilid* (Schmelzp. 154°) (3) giebt drei Trinitrobenzanilide von den Schmelzpunkten 178, 202 und 212°. Das erste läfst sich spalten in ein bei 175° schmelzendes Dinitroanilin und wahrscheinlich Orthonitrobenzoësäure. H. M. Johnson hat dieselben Nitrobenzanilide mit Brom behandelt. Aus Paranitrobenzanilid entsteht so (4) *Orthobromparanitrobenzanilid* (Schmelzpunkt 160°) in farblosen langen Nadeln. Kalilauge zersetzt es in Benzoësäure und *Orthobromparanitranilin* $C_6H_3NO_{2[4]}Br_{[2]}NH_{2[1]}$, kleine gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche, bei 104,5° schmelzende Nadeln, welche bei Eliminirung der Amidogruppe *Nitrobrombenzol* $C_6H_4Br_{[3]}NO_{2[1]}$ (Schmelzpunkt 56°) liefern. Beim Amidiren des Bromnitrobenzanilids in Eisessig entsteht *Orthobromparamidobenzanilid* (Schmelzpunkt 205°) und *Paracetamidobrombenzanilid*; aus Alkohol krystallisirt ersteres in farblosen Blättern, letzteres in grofsen glänzenden Tafeln. Orthonitrobenzanilid liefert mit Brom *Parabromorthonitrobenzanilid* $C_6H_3Br_{[4]}NO_{2[2]}NH_{[1]}COC_6H$ als gelbliche, bei 137° schmelzende Tafeln, identisch mit der von Meinecke (5) aus Parabrom-

(1) Ber. 1877, 1708. — (2) JB. f. 1874, 741. — (3) Dargestellt aus Metanitranilin und Benzoylchlorid und verschieden von dem bei 144° schmelzenden Metanitrobenzanilid von Mears (JB. f. 1876, 689). — (4) Neben etwas Paranitrodibromanilin $C_6H_2Br_2 . NO_{2[4]}NH_{2[1]}$ (Schmelzpunkt 203 bis 204°). — (5) JB. f. 1875, 674.

benzanilid erhaltenen Verbindung (1). Das aus demselben abgeschiedene Parabromorthonitranilin $C_6H_3Br_{[4]}NO_{2[2]}NH_{2[1]}$ bildete gelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 112 bis 113°. Dibrombenzanilid (aus Benzanilid und Brom, Schmelzpunkt 134°) giebt bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure *Monobromdinitrobenzanilid* in farbloseu, bei 221° schmelzenden Nadeln; dasselbe entsteht auch aus Orthonitromonobrombenzanilid durch Salpetersäure.

Br. Radziszewski (2) berichtet über die eigenthümliche Erscheinung des *Leuchtens*, welche das *Lophin* (3) bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung zeigt. Das angewendete Lophin erhielt Er durch trockene Destillation des Hydrobenzamids. Dieses schmilzt zuerst und entwickelt über 360° plötzlich Gase, hauptsächlich Ammoniak und Wasserstoff, während eine Toluol, Stilben und Benzonitril enthaltende Flüssigkeit überdestillirt. Der flüssige Rückstand wird bei weiterem Erwärmen dunkler und destillirt schliefslich als unreines Lophin über; er wurde in der Regel direct mit Aether behandelt, das so gereinigte Lophin in Essigsäure gelöst, durch Wasser gefällt und einigemal aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildete feine weifse, bei 275° schmelzende Nadeln. Beim Digeriren desselben mit alkoholischer Kalilösung zeigt sich namentlich an der Oberfläche und beim Schütteln eine ziemlich starke Lichtentwickelung, deren Intensität mit der Temperatur steigt bis 65°, dann wieder abnimmt und beim Kochen des Alkohols verschwindet. Beim Einleiten von Sauerstoff nimmt das Leuchten ebenfalls zu. Es ist verbunden mit einer sehr langsamen Oxydation, deren Hauptproduct Benzoësäure ist ($C_{21}H_{16}N_2 + 4\ H_2O + O_2 = 3\ C_7H_6O_2 + 2\ NH_3$). Durch besondere Versuche wurde constatirt, dafs die Erscheinung nicht blofs als Oxydationsprocefs aufzufassen ist. Radziszewski parallelisirt sie mit dem Leuchten des Phosphors.

(1) Daneben entsteht auch hier eine Dibromverbindung $C_6H_2Br_2NO_{2[2]}NH_{[1]}COC_6H_5$, kleine gelbe, bei 194 bis 195° schmelzende Nadeln. — (2) Ber. 1877, 70. — (3) JB. f. 1849, 317; f. 1861, 405.

Hydrobenzamid leuchtet in einer alkoholischen Kalilösung sehr schwach und vorübergehend, *Amarin* (1) ziemlich stark; aus letzterem bildet sich hierbei eine bei 204° schmelzende, schön krystallisirte Base.

Wird nach A. Bernthsen (2) *Benzothiamid* $C_6H_5 . CS . NH_2$ (6) in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so scheidet sich unter geeigneten Bedingungen ein fester Körper in gelblichen Flocken ab, welcher ein Gemisch von *Thiobenzaldehyd* (3) mit geringen Mengen eines in Chloroform schwerer löslichen Körpers darstellt; in der alkoholischen Lösung bleibt eine schwefel- und stickstoffhaltige Substanz, welche aus Wasser in farblosen, bei 169 bis 170° schmelzenden Täfelchen krystallisirt.

Derselbe (4) fand eine allgemeine Reaction zur Bildung *substituirter Thiamide* R-CS-NHR′ und R-CS-NR′R″ in der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Amidine einbasischer Säuren. So entsteht aus *Benzenylmonophenylamidin* (6) bei 130° gleichzeitig a. *Benzothiamid* (Schmelzpunkt 115 bis 116°) und b. *Benzothianilid* (Schmelzpunkt 95 bis 97°) (5) nach den Gleichungen :

$$\text{a.}\quad C_6H_5\text{-}C\begin{matrix}\nearrow N \\ \searrow N\end{matrix}\Big\} H_2C_6H_5 + H_2S = C_6H_5\text{-}C\begin{matrix}\nearrow S \\ \searrow NH_2\end{matrix} + NH_2C_6H_5;$$

$$\text{b.}\quad C_6H_5\text{-}C\begin{matrix}\nearrow N \\ \searrow N\end{matrix}\Big\} H_2C_6H_5 + H_2S = C_6H_5\text{-}C\begin{matrix}\nearrow S \\ \searrow NHC_6H_5\end{matrix} + NH_3.$$

Aus *Benzenyldiphenylamidin* (Schmelzpunkt 144°) entsteht (bei 166°) nur *eine* Verbindung, nämlich Benzothianilid :

$$C_6H_5\text{-}C\begin{matrix}\nearrow NC_6H_5 \\ \searrow NHC_6H_5\end{matrix} + H_2S = C_6H_5\text{-}C\begin{matrix}\nearrow S \\ \searrow NHC_6H_5\end{matrix} + NH_2C_6H_5,$$

aus dem isomeren, bei 111 bis 112° schmelzenden *Benzenylisodiphenylamidin* (6) bei analoger Behandlung dagegen wiederum

(1) JB. f. 1858, 471. — (2) Ber. 1877, 36. — (3) Klinger, JB. f. 1876, 488. — (4) Ber. 1877, 1238. — (5) Wallach und Leo, JB. f. 1876, 793. — (6) Bernthsen, dieser Bericht S. 486 u. JB. f. 1876, 711.

zwei Verbindungen, nämlich a. Benzothiamid und b. das bisher unbekannte *Benzodiphenylthiamid* C_6H_5-CS-N$(C_6H_5)_2$ nach den Gleichungen :

$$a.\quad C_6H_5\text{-}C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow N(C_6H_5)_2\end{matrix} + H_2S = C_6H_5\text{-}C\begin{matrix}\nearrow S \\ \searrow NH_2\end{matrix} + NH(C_6H_5)_2;$$

$$b.\quad C_6H_5\text{-}C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow N(C_6H_5)_2\end{matrix} + H_2S = C_6H_5\text{-}C\begin{matrix}\nearrow S \\ \searrow N(C_6H_5)_2\end{matrix} + NH_3.$$

Das Benzodiphenylthiamid bildet kleine goldgelbe, bei 149° schmelzende Krystalle, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, leicht in Aether und Benzol. In analoger Weise liefert *Methenyldiphenylamidin* (1) bei 140 bis 150° das *Formothianilid* von Hofmann (2) :

$$H\text{-}C\begin{matrix}\nearrow NC_6H_5 \\ \searrow HNC_6H_5\end{matrix} + H_2S = H\text{-}C\begin{matrix}\nearrow S \\ \searrow NHC_6H_5\end{matrix} + NH_2C_6H_5.$$

Schwefelkohlenstoff wirkt schon bei 100 bis 120° auf *Benzenylmonophenylamidin* ein, unter Bildung von Rhodanwasserstoff und Benzothianilid :

$$C_6H_5\text{-}C\begin{matrix}\nearrow N \\ \searrow N\end{matrix}\Big\}H_2C_6H_5 + CS_2 = C_6H_5\text{-}C\begin{matrix}\nearrow S \\ \searrow NHC_6H_5\end{matrix} + CNSH.$$

F. Herrmann (3) machte die interessante Beobachtung, dafs bei lange dauernder Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureäther neben Succinylobernsteinsäureäther *Salicylsäure* in nicht unbeträchtlicher Menge entsteht. Nach Herrmann wird dadurch der Beweis geliefert, dafs der einmal gebildete ringförmige Kern von sechs Kohlenstoffatomen, wie er im Succinylobernsteinsäureäther vorhanden ist (4), einer weiteren Verdichtung bis zur Bildung eines Benzolderivats im engeren Sinne des Wortes fähig ist.

Ed. Schaer (5) berichtete über einige Unterschiede der im Handel vorkommenden *Salicylsäuren*, unter welchen nament-

(1) JB. 1876, 712. — (2) Dieser Bericht S. 342. — (3) Ber. 1877, 646. — (4) Vgl. diesen Bericht S. 706. — (5) Ber. 1877, 88 (Corresp.).

lich die durch Dialyse und die durch überhitzten Wasserdampf gereinigten zu erwähnen sind.

Nach S. Barilari (1) entwickelt eine Lösung von *Salicylsäure* mit Eisenfeilen Wasserstoff. Beim Erwärmen bildet sich eine schwach grünliche Lösung von salicyls. Eisenoxydul, während sich gleichzeitig ein grünliches basisches Salz ausscheidet. Die Lösung färbt sich bei Luftzutritt sofort granatroth und wird beim Kochen mit Eisenfeilen wieder entfärbt.

A. v. d. Velden (2) stellte eine Reihe von Versuchen über das Verhalten der normal (3) *salicyls. Salze beim Erhitzen* an, deren Ergebnisse Er selbst wie folgt zusammenfafst. Sämmtliche normal salicyls. Salze zersetzen sich beim Erhitzen, der von Kolbe (4) für das Natriumsalz aufgestellten Gleichung entsprechend, in basisches Salz, Phenol und Kohlensäure. (Die Schwermetallsalze geben zum Theil auch freie Salicylsäure ab. Das Kupfer- und Silbersalz werden vermöge ihrer leichten Reducirbarkeit leicht zerstört.) Bei dieser Reaction erfolgt, aufser bei dem Kalisalz, wie Ost (5) nachgewiesen hat, auch bei dem Rubidium- und in hoher Temperatur zum Theil bei dem Thalliumsalz eine Umwandlung der Salicylsäure in Paraoxybenzoësäure. Das Thalliumsalz geht dabei aufserdem theilweise in phenoldicarbons. Salz (6) über, wie das Natriumsalz bei hohen Temperaturen. Oxybenzoësäure tritt nie auf. — In dieser Abhandlung sind folgende neue Salze der Salicylsäure beschrieben. *Normales salicyls. Thallium* $C_6H_4(OH)(COOTl)$, aus den berechneten Mengen Salicylsäure und kohlens. Thalliums dargestellt, ist ein neutral reagirendes, in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heifsem leicht lösliches Salz, welches aus heifser concentrirter Lösung beim Erkalten in derben wasserfreien Nadeln auskrystallisirt. Das *basische Thalliumsalz* $C_6H_4(OTl)COOTl$ fällt in kleinen perlmatterglänzenden, schwach gelblichen rhombischen Täfelchen aus, wenn man eine heifse Lösung des neu-

(1) Gazz. chim. ital. 1877, 358. — (2) J. pr. Chem. [2] 15, 151. — (3) So nennt Velden die Salze $C_6H_4(OH)COOMe$. — (4) JB. f. 1876, 597. — (5) JB. f. 1875, 559. — (6) JB. f. 1876, 590.

tralen Salzes mit einer Lösung der äquivalenten Menge Thalliumhydrat versetzt. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem sehr schwer löslich. Vermischt man eine Lösung des neutralen Natronsalzes mit Alaunlösung, so entsteht ein weifser krystallinischer Niederschlag, welcher nicht immer constant zusammengesetzt ist, gröfsentheils aber aus dem *normalen salicyls. Aluminium* $Al_2(C_7H_5O_3)_6$ zu bestehen scheint. Durch längeres Stehen, besonders beim Kochen mit Wasser, bilden sich aluminiumreichere Salze. Das *normale salicylsaure Eisenoxyd* $Fe_2(C_7H_5O_3)_6$ scheidet sich beim Vermischen des neutralen Natronsalzes mit Eisenchlorid als brauner Niederschlag aus, der, wie die Mutterlauge, rasch dieselbe intensiv violette Farbe annimmt, welche beim Zusammenbringen von freier Salicylsäure mit Eisenchlorid entsteht. Nach dem Auswaschen stellt es einen amorphen braunen Körper dar, welcher beim Kochen mit Wasser eine violette Lösung giebt.

E. F. Smith (1) erhielt durch Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine Lösung von Salicylsäure in Essigsäure eine *Dichlorsalicylsäure*, welche von der von Rogers (2) auf gleichem Wege erhaltenen in mehreren Punkten abwich. Die Säure fällt auf Zusatz von Wasser zur essigs. Lösung in weifsen Flocken aus. Durch Ueberführung in das Baryumsalz wurde sie von beigemischter Monochlorsalicylsäure gereinigt. Sie löst sich nicht in kaltem, dagegen in siedendem Wasser; leicht in kaltem Alkohol, welcher sie beim Verdunsten in sternförmig vereinigten farblosen Nadeln hinterläfst. Sie schmilzt bei 212 bis 214° und sublimirt unter partieller Zersetzung. Eisenchlorid färbt ihre wässerige Lösung schön violett. Das *Baryumsalz* $[C_6H_2Cl_2(OH)CO_2]_2Ba + 3^1/_2 H_2O$ ist in kaltem Wasser nicht, leicht in kochendem löslich und krystallisirt daraus in grofsen farblosen Nadeln. Das *Kaliumsalz* $C_6H_2Cl_2(OH)CO_2K$ krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung in weifsen Nadeln.

(1) Am. Philos. Soc. Proc. **17**, 68. — (2) Inauguraldissertation, Göttingen 1875.

Das *Natriumsalz* $C_6H_2Cl_2(OH)CO_2Na$ bildet leicht lösliche Nadeln, das *Magnesiumsalz* $[C_6H_2Cl_2(OH)CO_2]_2Mg$ sehr leicht lösliche Krystalle. Das *Bleisalz* $C_6H_2Cl_2OPbCO_2$ ist ein weifser unlöslicher Niederschlag, eben so das *Silbersalz*. Das *Kupfersalz* bildet kleine braune lösliche Krystalle. Der *Aethyläther* $C_6H_2Cl_2(OH)CO_2C_2H_5$ krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 47°; er giebt ein *Kaliumsalz* $C_6H_2Cl_2(OK)CO_2C_2H_5$. Mit Salpetersäure giebt die Säure ein lösliches Nitroproduct.

H. Hübner (1) theilte weitere Untersuchungen der isomeren Para- und Orthonitrosalicylsäure mit, welche Er jetzt resp. *α-Orthohydroxymetanitrobenzoësäure* $C_6H_3 . OH_{[2]}NO_{2[3α]}COOH_{[1]}$ und *β-Orthohydroxymetanitrobenzoësäure* $C_6H_3 . OH_{[2]}NO_{2[3β]}COOH_{[1]}$ oder kürzer *α*- und *β*-Nitrosalicylsäure nennt. Die aus der ersteren schon von Wattenberg (2) dargestellte *α-Amidonitrobenzoësäure* $C_6H_3 . NH_{2[2]}NO_{2[3α]}COOH_{[1]}$ hat J. Kruse (1) näher studirt. Die ganz reine Säure bildet sehr lange feine glänzende, hell goldgelbe Nadeln, die bei 263° schmelzen. Ihre Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Das *Baryumsalz* $(C_6H_3 . NH_2 . NO_2 . CO_2)_2Ba + 3 H_2O$ bildet braungelbe derbe Krystalle. Beim Behandeln mit salpetriger Säure giebt sie Metanitrobenzoësäure. Gleichzeitig mit dieser Säure entsteht das isomere *α-Nitrosalicylsäureamid* $C_6H_3 . NO_{2[3α]}OH_{[2]}CONH_{2[1]}$. Es bildet nach D. O. Plate und Kruse (1) langefarblose, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 225°. Seine Lösung wird durch Eisenchlorid tief roth gefärbt. Es giebt sowohl mit Basen als mit Säuren Verbindungen. — Die *β-Nitrosalicylsäure* schmilzt, wenn sie entwässert ist, nach Göltschke (1) nicht bei 144°, sondern bei 131°. Die ihr entsprechende *β-Nitroamidobenzoësäure* zeigt die von Hall (3) beschriebenen Eigenschaften. Ihr *Amid* $C_6H_3.NO_{2[3β]}NH_{2[2]}CONH_{2[1]}$ krystallisirt in gelben Blättern oder derben Nadeln, welche bei

(1) Ber. 1877, 1697. — (2) JB. f. 1875, 575. — (3) Daselbst, 573.

109° schmelzen. Sie liefert mit salpetriger Säure ebenfalls Metanitrobenzoësäure, daher ihre Benennung.

H. Behaghel v. Adlerskron (1) zeigte, dafs beide Nitrosalicylsäuren beim Nitriren nur *eine Dinitrosalicylsäure* liefern und zwar die bereits bekannte, welcher somit die Formel $C_6H_2(NO_2)_{[5]}(NO_2)_{[3]}OH_{(2)}COOH_{(1)}$ zukommt. Sie bildet dicke glänzende Säulen und Tafeln, die im trockenen Zustand trübe werden. Die entwässerte Säure schmilzt bei 173°. Das *Dikaliumsalz* $C_6H_2(NO_2)_2OK.COOK + H_2O$ bildet dunkelrothe, sammetglänzende Nadeln. Das *Monoammoniumsalz* $C_6H_2(NO_2)_2OH.CO_2NH_4$ krystallisirt aus einer Lösung der Säure in concentrirtem Ammoniak in feuriggelben Nadeln. Das *Monobaryumsalz* $C_6H_2(NO_2)_2.O.CO_2.Ba + 3H_2O$ wird vermittelst Baryumcarbonat erhalten und bildet sehr kleine zarte Nadeln. Das *Monocalciumsalz* $C_6H_2(NO_2)_2O.CO_2.Ca + 1^1/_2 (2^1/_2 ?) H_2O$ (2), wie das Baryumsalz dargestellt, krystallisirt in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln und ist etwas leichter löslich als das Baryumsalz. Das *Monobleisalz* $C_6H_2(NO_2)_2.O.CO_2.Pb + 3H_2O$ ist ein hellgelber, in Wasser ungemein schwer löslicher Niederschlag; es löst sich dagegen ziemlich leicht in heifser verdünnter Essigsäure und krystallisirt daraus in schönen hellgelben, stark glänzenden Nadeln. Den Schmelzpunkt des *Dimetanitrosalicylsäureäthers* fand Behaghel bei 99 bis 100° (H. Salkowski (3) bei 98 bis 99°).

H. J. Smith (4) unterwarf die isomeren *Oxybenzoësäuren* der Einwirkung von trockenem Ammoniak in der Wärme. Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure zerfallen hierbei in Kohlensäure und Phenol, Oxybenzoësäure giebt das entsprechende Nitril.

(1) Ausführlich in Dessen Inauguraldissertation, Göttingen 1877. Vgl. S. 742 (1). — (2) Die Calciumbestimmung führt auf $2^1/_2 H_2O$, das Salz verliert aber selbst bei 210° nur $1^1/_2 H_2O$. Das Baryum- und Bleisalz werden schon im Exsiccator wasserfrei. — (3) In den JB. f. 1874, 723 citirten Abhandlungen. — (4) J. pr. Chem. [2] 16, 218.

Das so erhaltene *Oxybenzonitril* ist identisch mit dem Cyanphenol von Griefs (1); es entsteht auch in geringer Menge beim Erhitzen der Oxybenzoësäure mit Schwefelcyankalium (2), während Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure bei gleicher Behandlung zerfallen. Durch Einwirkung von Salpetersäure erhielt Smith das *Nitrooxybenzonitril* $C_6H_3(NO_2)(OH)CN$ in blafsgelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 182 bis 183°, reichlich löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser. Mit Basen liefert dasselbe Salze. Seine Lösung sowie die seiner Salze werden durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Nitril erhält man ein Gemisch von Sulfosäuren, welches beim Schmelzen mit Kalihydrat hauptsächlich Oxybenzoësäure giebt.

H. Kupferberg (3) hat Seine (4) Versuche über die Umwandlung der Paraoxybenzoësäure in Salicylsäure ausführlich mitgetheilt und bringt weitere Beiträge zur Kenntnifs der isomeren *Oxybenzoësäuren*. 1) Verhalten der Alikalisalze der Paraoxybenzoësäure. *Neutrales paraoxybenzoës. Natron* spaltet sich bei 240 bis 250° entgegen der Angabe von Ost (5) geradeauf in basisches Salz, Phenol und Kohlensäure, verhält sich also wie neutrales salicyls. Natron :

$$2\,C_6H_4(OH)COONa = C_6H_4(ONa)COONa + C_6H_5OH + CO_2.$$

Das rückständige basische Salz (6), in der früher besprochenen Weise im Kohlensäurestrome höher erhitzt liefert dann Salicylsäure und, wie Kupferberg jetzt hinzufügt, daneben dieselbe *Phenoldi- und -tricarbonsäure* (Oxytrimesinsäure), welche Ost (7) aus salicyls. Natron erhielt. Durch sehr allmähliches und an-

(1) JB. f. 1875, 417. — (2) Vgl. Letts, JB. f. 1872, 682. — (3) J. pr. Chem. [2] 16, 424. — (4) JB. f. 1876, 588. — (5) In der JB. f. 1875, 558 angeführten Abhandlung. — (6) Dasselbe kann auch auf nassem Wege erhalten werden, bildet dann aber ein hygroskopisches Pulver, welches Wasser chemisch gebunden enthält, das sich nicht ohne gleichzeitiges Austreten von Phenol austreiben läfst. Bei 220 bis 260° zersetzt es sich nach der Gleichung : $2\,C_6H_4(ONa)CO_2Na + H_2O = C_6H_4(ONa)CO_2Na + C_6H_5OH + Na_2CO_3$. — (7) JB. f. 1876, 590.

haltendes Erhitzen gelingt es sogar, direct reine Tricarbonsäure als einziges Endproduct zu erhalten. Erhitzt man das neutrale paraoxybenzoës. Natron statt im Kohlensäurestrom im lebhaften Wasserstoffstrome, so bilden sich nur Spuren von Salicylsäure; im langsamen Wasserstoffstrome bildet sich mehr Salicylsäure, weil dann die bei der Entstehung des basischen Salzes frei werdende Kohlensäure in Wirkung zu treten vermag. Dieses Verhalten beweist, daſs die Salicylsäure aus der Paraoxybenzoësäure nicht durch einen einfachen Umlagerungsproceſs entsteht, sondern nur unter Mitwirkung von Kohlensäure. *Neutrales paraoxybenzoës. Kali* erleidet bei 240 bis 250⁰ dieselbe Zersetzung wie das Natronsalz in basisches Salz, Phenol und Kohlensäure. Wird das basische Salz im Kohlensäurestrome längere Zeit höher erhitzt, so liefert es Phenoltricarbonsäure neben wenig Dicarbonsäure und zwar die bereits bekannten; isomere Säuren entstehen dabei nicht. Die *neutralen Alkalisalze der Oxybenzoësäure* lassen sich unter Luftabschluſs sehr hoch erhitzen, ohne eine merkbare Veränderung zu erfahren. Die *basischen* Salze der Oxybenzoësäure können daher nur auf nassem Wege dargestellt werden. Die Alkalisalze krystallisiren schwierig und sind äuſserst hygroskopisch. Dagegen wird das *basische oxybenzoës. Thallium* $C_6H_4(OTl)COOTl$ in gelblichen prismatischen Krystallen erhalten, wenn man eine Lösung des *neutralen Thalliumsalzes* (farblose glänzende Prismen von der Formel $C_6H_4(OH)COOTl$) mit der äquivalenten Menge Thalliumoxydulhydratlösung eindampft. Das basische Salz ist in Wasser leichter löslich als das neutrale und besitzt alkalische Reaction. — Kupferberg untersuchte ferner das Verhalten einiger Salze der Oxybenzoësäuren mit organischen Basen beim Erhitzen. Die *Tetraäthylammoniumsalze* aller drei Säuren sind sehr hygroskopisch und schwierig zur Krystallisation zu bringen. Beim Erhitzen zerfallen sie in Triäthylamin und den Aethyläther der angewendeten Säure:

$$C_6H_4(OH)COON(C_2H_5)_4 = C_6H_4(OH)COOC_2H_5 + (C_2H_5)_3N.$$

Nur das paraoxybenzoës. Salz spaltet sich zum Theil auch in Phenetol, Triäthylamin und Kohlensäure:

$$C_6H_4(OH)N(C_2H_5)_4 = C_6H_5OC_2H_5 + (C_2H_5)_3N + CO_2.$$

Genau entsprechend zersetzen sich die *Triäthylphenylammoniumsalze* der drei Oxybenzoësäuren, obwohl sie beständiger sind, in Diäthylanilin und den Aethyläther der jedesmaligen Säure :

$$C_6H_4(OH)COON(C_6H_5)(C_2H_5)_3 = C_6H_4(OH)COOC_2H_5 + (C_2H_5)_2C_6H_5N.$$

Das *salicyls.* und *paraoxybenzoës. Methylamin* (zerfliefsliche strahlige Krystallmassen) zerfallen beim Erhitzen in Methylamin, Phenol und Kohlensäure, das *oxybenzoës. Methylamin* (ebenfalls hygroskopisch) in Methylamin und Oxybenzoësäure. Bei allen dreien scheinen jedoch noch andere Zersetzungsproducte zu entstehen. Die *Anilinsalze* der Oxybenzoësäuren sind gut krystallisirende Verbindungen, die sich in der Hitze der Hauptmenge nach wie die Methylaminsalze zersetzen. Das paraoxybenzoës. und oxybenzoës. Salz liefern daneben geringe Quantitäten von *Paraoxybenzoësäureanilid* resp. *Oxybenzoësäureanilid*. Die beiden letzteren sowie das *Salicylsäureanilid* stellte Kupferberg nach einem Verfahren dar, welches im Wesentlichen mit dem von Wanstrat (1) für das Salicylsäureanilid benutzten übereinstimmt. Das letztere schmilzt nach Kupferberg bei 132°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff. Durch Eindampfen seiner alkoholischen Lösung mit wenig concentrirter Kalilauge gewinnt man das *Kaliumsalicylanilid* $C_6H_4(OK)CO . NHC_6H_5 + 2^1/_2 H_2O$, welches aus Aetheralkohol in farblosen Prismen krystallisirt. Die entsprechende *Natriumverbindung* ähnelt der vorigen und ist ebenfalls in Wasser und Alkohol löslich. Das *Thalliumsalicylanilid* $C_6H_4(OTl)CO . NHC_6H_5$, durch Erwärmen von Thalliumoxydulhydrat mit Salicylsäureanilid erhalten, bildet glänzende, schwach gelbliche Blättchen, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Das *Paraoxybenzanilid* krystallisirt aus heifsem Wasser in gelblichen glänzenden Blättchen, welche bei 196 bis 197° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer in

(1) JB. f. 1878, 700.

Aether, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Das *Oxybenzanilid* krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder heifsem Wasser in weifsen seideglänzenden, bei 154 bis 155° schmelzenden Nadeln. Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Wasser, nicht in Chloroform. Auch die beiden letzten Anilide gaben mit *Kali* und *Natron* schön krystallisirende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Verbindungen.

O. Hartmann (1) theilte eine eingehende Untersuchung über Bildung, Eigenschaften und Derivate der *Paraoxybenzoësäure* mit. Bei der Darstellung der Paraoxybenzoësäure aus *Phenolkalium* (2) ist zu beachten, dafs man dasselbe zuerst bei Luftzutritt oder besser im Wasserstoffstrom auf 180° erhitzt und dann erst die Kohlensäure ganz allmählich zutreten läfst. Man erhält so 80, oder bei Anwendung von reinstem Phenolkalium 90 Proc. der theoretischen Menge. Leitet man dagegen von Anfang an Kohlensäure ein oder erhitzt die schon mit Kohlensäure gefüllte Retorte plötzlich auf 180°, so wird die Masse

(1) J. pr. Chem. [2] **16**, 35. — (2) Chemisch rein erhält man dieses, indem man in einer Wasserstoffatmosphäre zu Phenol nach und nach die berechnete Menge Kalium bei allmählich steigender Erwärmung fügt. Das Kalium löst sich vollständig auf. Die abgekühlte compacte Masse hat ein strahlig-krystallinisches Gefüge und zeigt zum Theil schöne, in kleinen Drusen angeordnete Krystallnadeln. Sie ist aufserordentlich hygroskopisch, dunkler als Phenolnatrium und von weit gröfserer Zersetzbarkeit durch den Luftsauerstoff. Auf circa 150° erhitzt stöfst das Phenolkalium reichliche Dämpfe von Phenol aus, unter Hinterlassung einer schwarzen schmierigen Masse. Diese Eigenschaften erschwerten die Darstellung aus Phenol und Kalilauge. Besser ist es, festes Kalihydrat in dem erhitzten Phenol zu lösen und dann bei ziemlich starkem Feuer unter stetigem Umrühren einzudampfen, bis die Masse anfängt sich zu kleinen Knollen zusammen zu ballen und die hellbräunliche Farbe in's Röthliche übergeht. In diesem Stadium enthält die Substanz noch etwa 10 Proc. Wasser. Um diese auszutreiben mufs man noch einige Minuten höher erhitzen, doch ist der richtige Moment der Beendigung des Erhitzens nur durch Uebung zu treffen. Das fertige, noch warm zerriebene Präparat soll ziemlich hell rothbraun sein.

zähflüssig und entzieht den gröfsten Theil des Phenolkaliums der Einwirkung der Kohlensäure. Zur Darstellung gröfserer Mengen bedient man sich des von Ost (1) beschriebenen Apparates oder eines von Hartmann näher beschriebenen. Aus der wässerigen Lösung des Retorteninhalts fällt Salzsäure die Paraoxybenzoësäure als braunes krystallinisches Pulver. Zur Reinigung kocht man die wässerige Lösung der Säure mit Zink und Salzsäure, oder besser mit Thierkohle. Auch kann man sie vermittelst ihres Aethyläthers reinigen. Spuren von Salicylsäure werden durch Umkrystallisiren aus Chloroform entfernt. Die Paraoxybenzoësäure krystallisirt besonders gut aus verdünntem Alkohol. Die Krystalle sind nach v. Reusch's Untersuchung monoklin und zeigen ein an (b) stumpfes rhombisches Prisma p_2 (120) mit der Endfläche c (001) und der Abstumpfung der scharfen Kanten durch a (100), welches zugleich Blätterbruch ist. Ferner findet sich r (101), r^2 (201) und s (2$\bar{1}$1). Die Winkel der Normalen sind a r = 43°36′, r c = 30°58′, p_2 p_2 = 41°28′. Hieraus folgt das Achsenverhältnifs a : b : c = 1,3703 : 1 : 1,0224 und der Winkel der Achsen a und c = 105°26′. c kommt meist nur an einem Ende vor, wodurch das andere spitzig wird. Durch die Fläche a sieht man im Polarisationsapparat mit grofsem Sehfeld eines der Ringsysteme, das andere liegt daher ebenfalls in der Medianebene. Bezüglich der Salze der Paraoxybenzoësäure theilt Hartmann folgendes Neue mit. Sie wurden sämmtlich dargestellt durch Neutralisiren der heifsen wässerigen Säurelösung mit den betreffenden Carbonaten. *Natronsalz* $C_6H_4(OH)CO_2Na + 5\,H_2O$. Krystallisirt aus der stark eingeengten Lösung bei möglichst niederer Temperatur in schwach braunen, durchscheinenden Tafeln, die sehr leicht verwittern. Das *Kalisalz* $C_6H_4(OH)CO_2K + 3\,H_2O$ wird wie das Natronsalz erhalten und ist luftbeständig. *Ammoniaksalz* $C_6H_4(OH)CO_2NH_4 + H_2O$. Die Lösung dieses Salzes giebt beim Eindampfen Ammoniak aus, sie mufs daher vor der

(1) In der JB. f. 1876, 590 angeführten Abhandlung.

Krystallisation, die bei grofser Concentration und in der Kälte erfolgt, neutralisirt werden. Grofse zolllange, langsam verwitternde Säulen. Das *Kalksalz* $[C_6H_4(OH)CO_2]_2Ca + 4 H_2O$ bildet feine Nadeln, das *Barytsalz* entweder flache Nadeln mit 1 Mol. H_2O, oder wohl ausgebildete spitze Rhomboëder mit basischem Pinakoïd, welche 2 H_2O enthalten. Das *Strontiansalz* tritt meistens in feinen Nadeln, selten in ziemlich grofsen Krystallen auf. Das *Cadmiumsalz* krystallisirt aus heifsen concentrirten Lösungen in Nadeln mit 4 H_2O (1), aus verdünnten in Krystallkörnern mit 6 H_2O (2). Das erstere Salz verwandelt sich bei längerem Stehen mit der Mutterlauge in letzteres. Das *Zinksalz* (2) bildet mit 8 H_2O körnige Krystalle. Der *Aethyläther* $C_6H_4(OH)COOC_2H_5$ schmilzt bei 116°, aber auch beim Erwärmen unter Wasser, in welchem er sich beim Kochen in geringer Menge löst. Fast unlöslich ist er in Schwefelkohlenstoff, schwer in Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Das *Paraoxybenzamid* $C_6H_4(OH)CONH_2 + H_2O$ wird aus dem Aether durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 130° erhalten. Es krystallisirt aus Wasser in Nadeln und wird bei 100° schnell, langsam über Schwefelsäure wasserfrei. In Alkohol und heifsem Wasser ist es leicht löslich, schwer in Aether und kaltem Wasser, fast unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol. Schmelzpunkt 162°. Verbindet sich sowohl mit Basen als mit Säuren. *Natriumparaoxybenzamid* $C_6H_4(ONa)CONH_2$ fällt auf Zusatz von Natronlauge zu einer alkoholischen Lösung des Amids als weifser, in Aether unlöslicher Niederschlag; aus alkoholischer Lösung scheidet es sich krystallinisch ab. *Zweifach-salzs. Paraoxybenzamid* $C_6H_4(OH)CONH_2 + 2 HCl$ bildet sich beim Ueberleiten von Salzsäure über das Amid und ist in Wasser leicht löslich. Das *Paraoxybenzonitril* oder *Paracyanphenol* $C_6H_4(OH)CN$ bildet sich aus dem Amid und besser noch aus dem Ammoniaksalz der Säure durch rasche

(1) Saytzeff, JB. f. 1863, 343. — (2) Hlasiwetz und Barth, JB. f. 1865, 574.

Destillation mit Phosphorsäureanhydrid. Es krystallisirt aus heifsem Wasser in schön irisirenden papierdünnen Blättchen vom Schmelzpunkt 113°, bei langsamerer Bildung in nach v. Reusch rhombischen Tafeln, gebildet durch p (110) und c (001), mit Abstumpfung der Kanten p/c durch o (111). Winkel p : p = 81°4′, o : c = 74°12′. Hieraus folgt a : b : c = 0,8551 : 1 : 2,308. Ebene der optischen Achsen der Achsenebene c a, c erste Mittellinie. Dispersion recht merklich, $\varrho > v$. Achsenwinkel für rothes Licht etwa 49° in der Luft. Die Krystalle sind optisch negativ. Das Nitril löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Es schmeckt süfs, dann beifsend. Auf Zusatz von Natronlauge zu seiner ätherischen Lösung fällt die *Natriumverbindung* $C_6H_4(ONa)CN$ (bei 100° getrocknet), welche aus Alkohol, sowie aus Wasser (mit Krystallwasser) krystallisirt.

H. Salkowski und C. Rudolph (1) haben entgegengesetzt einer Beobachtung des Ersteren (2) in einer neuen Untersuchung dargethan, dafs das beim Kochen von *Dinitroanissäure* mit Salpetersäure entstehende *α-Dinitrioanisol* aus einer Beimischung von Mononitroanissäure stammt. Zur Darstellung reiner Dinitroanissäure wird Nitranissäure vom Schmelzp. 189° in Antheilen von je 40 g in ein kaltgehaltenes Gemisch von 140 g Salpetersäure (1,4) und 160 g englischer Schwefelsäure eingetragen. Nach achtundvierzigstündigem Stehen sammelt man die unter Kohlensäureentbindung aus der Masse sich abscheidende rohe Säure und kann aus der davon ablaufenden Flüssigkeit noch einen weiteren Antheil davon durch Eingiefsen in Wasser neben *Di*- und *Trinitroanisol* gewinnen. Die rohe Säure reinigt man mittelst Soda und Alkohol; sie krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 181 bis 182°. Dieselbe geht durch Erhitzen mit Wasser auf 150° während 5 Stunden in *Dinitroparaoxybenzoësäure*, beim längeren Erhitzen auf 170° in *β-Dinitro-*

(1) Ber. 1877, 1254. — (2) JB. f. 1872, 637, Anm. (4); f. 1873, 415.

phenol (1) vom Schmelzp. 63 bis 64° über; wodurch der Dinitroanissäure die Constitution

$$\begin{array}{c} OCH_3 \\ NO_2 \diagup\!\!\diagdown NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ COOH \end{array}$$

zukommt. — Im Anschlufs hieran theilen Dieselben mit, dafs Nitroanissäure durch Erhitzen mit Wasser (acht bis zehn Stunden lang auf 220°) in *Orthonitrophenol* (Schmelzp. 45°) (2) sich verwandelt.

W. F. Hillebrand und R. Fittig (3) haben den noch fehlenden experimentellen Beweis für das Vorhandensein von vier Hydroxylen in der *Chinasäure* durch Darstellung des *Tetraacetylchinasäureäthyläthers* $C_6H_7(OC_2H_3O)_4COOC_2H_5$ erbracht. Man erhitzt Chinasäureäthyläther mit überschüssigem Essigsäureanhydrid längere Zeit am Rückflufskühler, destillirt den Ueberschufs vorsichtig ab und krystallisirt den Rückstand zuerst aus Wasser, dann aus Aether um. Aus Wasser werden so weifse Blättchen, aus Aether grofse, schön ausgebildete wasserhelle Krystalle erhalten, die dem rhombischen System angehören und durch eine schöne sphenoïdische Hemiëdrie ausgezeichnet sind. Die Verbindung schmilzt bei 135° und läfst sich ohne Zersetzung sublimiren. In kaltem Wasser ist sie kaum, in kaltem Alkohol und Aether ziemlich schwer, in den heifsen Flüssigkeiten leichter löslich. Bei längerem Kochen mit Wasser wird sie zersetzt. — Bromwasserstoffsäure wirkt bei 130° auf Chinasäure ähnlich wie auf die gleichfalls vier alkoholische Hydroxyle enthaltende Schleimsäure (4), d. h. unter Abspaltung von je drei Mol. H_2O auf 1 Mol. Chinasäure; aber es entsteht keine Oxybenzoësäure, sondern Benzoësäure und Protocatechusäure :

$$2\,C_6H_7(OH)_4COOH = C_6H_5COOH + C_6H_3(OH)_2COOH + 6\,H_2O.$$

(1) JB. f. 1876, 388; f. 1875, 428 und f. 1874, 879. — (2) JB. f. 1875, 428. — (3) Ber. 1877, 528. — (4) Heinzelmann, JB. f. 1876, 560.

Daneben bildet sich eine sehr kleine Menge Parabromphenol und eine braune amorphe, in Wasser lösliche Masse.

Der *Tetracetylchinasäureäther* krystallisirt nach W. F. Hillebrand (1) im rhombischen System mit sphenoïdischer Hemiëdrie. a : b : c = 0,5335 : 1 : 0,4436. Combination : p = (110) ∞P, p' = (120) ∞P̆2 und r = (101) P̄∞ vorherrschend, ferner q = (011) P̆∞ und o = κ (111) P½ nur rechts. Winkel r : r = 79°44,5', q : q = 47°51'. Sehr unvollkommen spaltbar nach c und p'. Optische Achsenebene a, erste Mittellinie die c-Achse, Doppelbrechung negativ. Achsenwinkel für alle Farben nahezu gleich 2V = 79°58', Dispersion höchst gering.

Nach P. Bedson (2) entstehen beim Nitriren von *Parabromphenylessigsäure* nicht eine (3), sondern zwei Nitrosäuren, welche sich nicht schwer trennen lassen, da die eine (vom Schmelzp. 114°) sowohl in Wasser, als in verdünntem Alkohol, besonders in der Wärme, weit löslicher ist als die andere (vom Schmelzp. 169°) und da umgekehrt die erstere ein schwerer lösliches Baryumsalz bildet als die letztere. Die bei 114° schmelzende Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heifsem, woraus sie in platten perlmutterglänzenden, schwach grünlichgelben Nadeln krystallisirt. Bei der Oxydation liefert sie die *Parabrommetanitrobenzoësäure* von Hübner und Ohly (4) und ist demnach als *Parabrommetanitrophenylessigsäure* aufzufassen; bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure *Parabrommetaamidophenylessigsäure* $C_6H_3 . Br . NH_2 . CH_2CO_2H$, weifse, an der Luft sich röthende Nadeln, die sich ziemlich leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Aether lösen. Das *salzsaure Salz* $C_6H_3Br . NH_2 . CH_2CO_2H, HCl + H_2O$ bildet rosettenförmig gruppirte Nadeln. — Die bei 169° schmelzende Nitrosäure, für welche nur die Bezeichnung *Parabromorthonitrophenylessigsäure* übrig bleibt, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem schwer löslich und krystallisirt daraus in beinahe farb-

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 303. — (2) Ber. 1877, 530, 1657. — (3) Radziszewski, JB. f. 1869, 570. — (4) JB. f. 1866, 343.

losen, verzweigten Nadeln. Chromsäuremischung zersetzt diese Säure vollständig, Zinn und Salzsäure führen sie in *Parabromorthoamidophenylessigsäure* über. Letztere bildet weiſse, flache, prismatische Nadeln, welche sich an der Luft schnell röthen und bei 167° unter Zersetzung schmelzen. Das *salzs. Salz* $C_6H_3Br . NH_2 . CH_2CO_2H, HCl + H_2O$ krystallisirt in langen weiſsen Nadeln, welche löslicher als die isomere Verbindung sind. — Die Mutterlaugen der beiden Nitrosäuren gaben an Chloroform eine Säure ab, durch deren Reduction eine dritte, bei 186° schmelzende Bromamidophenylessigsäure erhalten wurde; sie verdankt ihre Entstehung wahrscheinlich einem Gehalt der angewendeten Bromphenylessigsäure an einer isomeren Säure (1).

P. Schwebel (2) fand, daſs *Anilin* und *Monochloressigsäure* in ätherischer Lösung sich zu monochloressigsaurem Anilin vereinigen, welches Salz von Wasser kaum angegriffen wird und welches aus Aether in Nadeln krystallisirt. Mit Wasser und Anilin längere Zeit erhitzt entsteht aus ihm *Phenylglycocoll*. Der Vorgang verläuft also anders, als bei der Einwirkung von Anilin auf Bromessigsäure (Michaelson und Lippmann (3)). Das Phenylglycocoll löst frisch gefälltes *Kupfer*oxydhydrat mit tiefgrüner Farbe auf; die Oxyde von Silber und Quecksilber werden von ihm nicht gelöst. Mit *Quecksilberchlorid* und *Zinnchlorür* giebt es weiſse pulverige Niederschläge. Es schmilzt, wie auch P. J. Meyer (4) fand, bei 126 bis 127°. *Paratolylglycocoll* (5), auf analoge Weise wie die Phenylverbindung dargestellt und durch Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser gereinigt (hierbei zersetzt sich ein kleiner Theil der Verbindung unter Schmelzen), krystallisirt in feinen, farblosen, verfilzten Nadeln, bei nochmaligem Umkrystallisiren in langen, strohgelb gefärbten Nadeln, die bei 166 bis 168° unter Zersetzung schmelzen (vergl. P. J. Meyer (5)). Seine Lösung in conc.

(1) Vgl. Jackson und Lowery, dieser Bericht S. 568. — (2) Ber. 1877, 2045. — (3) JB. f. 1865, 352. — (4) JB. f. 1875, 732. — (5) JB. f. 1875, 735.

Salzsäure giebt auf Zusatz von *Platinchlorid* eine krystallinische Fällung; mit *Quecksilberchlorid* und *Zinnchlorür* erhält man amorphe Niederschläge, durch *Kupfersulfat* eine grüne Färbung.

L. Claisen (1) ist die schon von Strecker versuchte Umwandlung des *Benzoylcyanids* $C_6H_5 . CO . CN$ in eine Säure $C_6H_5 . CO . COOH$, welche Er *Phenylglyoxalsäure* nennt, gelungen. Auf H. Hübner und K. Buchka (2) haben sich mit demselben Gegenstand beschäftigt, die von Ihnen erhaltene Säure, *Phenoxylsäure*, zeigt indefs wesentlich andere Eigenschaften als Claisen's Säure. Zur Darstellung der letzteren überläfst man Benzoylcyanid bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung der doppelten Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,19. Das Cyanid löst sich zunächst allmählich unter Bildung des *Amids der Phenylglyoxalsäure* (s. weiter unten):

$$C_6H_5 . CO . CN + H_2O = C_6H_5 . CO . CO . NH_2;$$

dann tritt Ausscheidung von Salmiak und ölförmiger Phenylglyoxalsäure ein :

$$C_6H_5 . CO . CO . NH_2 + H_2O + HCl = C_6H_5 . CO . COOH + NH_4Cl.$$

Letztere wird mit Aether aufgenommen und nach Verjagung des Aethers gereinigt, indem man sie in kohlens. Kali löst, die Lösung mit Aether schüttelt (welcher etwas noch beigemischtes Amid aufnimmt), dann ansäuert und auf's Neue mit Aether extrahirt. Dieser hinterläfst die Säure als ein im Exsicator zu farblosen prismatischen Krystallen erstarrendes Oel; die Krystalle schmelzen nach weiterer Reinigung durch das Kalium- oder Silbersalz bei 65 bis 66°. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt die Phenylglyoxalsäure zum gröfseren Theil in Benzoësäure und Kohlenoxyd, zum kleineren in Benzaldehyd und Kohlensäure. In Wasser ist sie ungemein leicht löslich. Der *Aethyläther* wird durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure als angenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit erhalten, welche bei 250 bis 255° (bei 29 mm Druck bei 143 bis

(1) Ber. 1877, 429, 844, 1663. — (2) Daselbst, 479.

143,5°) siedet. Er scheidet mit alkoholischer Kalilösung momentan das *Kaliumsalz* $C_8H_5O_3K$ ab, welches aus heißem Alkohol in feinen flachen, concentrisch gruppirten Prismen krystallisirt. Das *Silbersalz* $C_8H_5O_3Ag$ erhält man aus dem Kalisalz durch Silbernitrat als weißen Niederschlag, der aus heißem Wasser (unter geringer Zersetzung) in kleinen Täfelchen krystallisirt. Natriumamalgam reducirt die Säure zu *Mandelsäure*, Jodwasserstoff und Phosphor zu *Alphatoluylsäure*; ihre Constitution ist somit erwiesen. — Das *Amid der Phenylglyoxalsäure* erhält man aus der oben erwähnten Lösung durch Fällen mit Wasser als weißes Krystallpulver, oder durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben in prismatischen Krystallen, die man aus heißem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Diese Krystalle, das *α-Amid*, schmelzen bei 90 bis 91°, lösen sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, langsam auch in Wasser und schmecken scharf und schwach bitter. Das α-Amid löst sich leicht in verdünnten Alkalien; Kohlensäure fällt aus der Lösung einen krystallinischen, aus feinen, fast tafelförmigen Prismen bestehenden Niederschlag von derselben Zusammensetzung $C_8H_7NO_2$, aber etwas anderen Eigenschaften: das *β-Amid*. Dasselbe schmilzt bei 64 bis 65°, ist wenig löslich in kaltem Wasser, kaum in Aether, leicht in Alkohol. Läßt man die alkalische Lösung des α-Amids in überschüssige verdünnte Salzsäure tropfen, so fällt ein drittes Isomeres, das *γ-Amid*, als weißes, bei 130° schmelzendes Pulver aus, das sich kaum in Aether, Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol löst. Aus letzterem krystallisirt es in feinen, büschelförmig vereinigten Prismen, aus heißem Wasser in vierseitigen Täfelchen. Seine alkalische Lösung giebt mit Kohlensäure wieder das β-Amid. Das β- und γ-Amid lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Färbung. Beim Erwärmen mit Alkalien bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung und Ansäuern geben alle drei Amide dieselbe ursprüngliche Phenylglyoxalsäure. — Hübner und Buchka erhielten Ihre Säure durch Erhitzen von Benzoylcyanid mit Eisessig, der mit trockener Salzsäure gesättigt war, in zugeschmolzenen Röhren auf 140°. Hierbei entsteht

zunächst ein Körper $(C_6H_5COCNH)_2O$, welcher sich beim Verdünnen des Röhreninhaltes als gelbbraunes Pulver ausscheidet und aus Alkohol oder Essigsäure krystallisirt erhalten werden kann. Beim Kochen mit Wasser, schneller mit Alkalien oder Salzsäure, geht er in eine bei 111° schmelzende Säure (Phenoxylsäure) über, deren *Baryumsalz* $(C_6H_5 . CO . COO)_2Ba$ in Tafeln krystallisirt und mit Bleiacetat kleine weifse Nadeln des *Bleisalzes* $(C_6H_5 . CO . COO)_2Pb + 2 H_2O$ liefert. Dasselbe wird bei 160° wasserfrei.

C. Häussermann (1) empfiehlt zur Darstellung von *Phtalsäure* nachstehende Abänderung des Verfahrens von Depouilly (2). Man trägt eine Mischung von 1 Thl. Naphtalin und 2 Thl. Kaliumchlorat in die 5fache Menge gewöhnlicher Salzsäure nach und nach in kleinen Mengen ein, wäscht das Product vollkommen mit lauem Wasser, dann nach dem Trocknen in ganz gelinder Wärme durch Digeriren mit Petroleumbenzol aus. Die nun gröfstentheils aus Naphtalintetrachlorid bestehende Masse wird mit der 5- bis 6fachen Menge Salpetersäure von höchstens 1,35 spec. Gew. so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit homogen geworden ist. Nach dem Verjagen der überschüssigen Säure und Erkalten krystallisirt die Phtalsäure aus. Ausbeute etwa 30 Proc. Anhydrid.

R. Biedermann (3) erhielt *Monophtalyltoluylendiamin*

$$C_7H_6{=}(NHCO)_2{=}C_6H_4$$

und *Diphtalyltoluylendiamin*

$$C_7H_6{=}\left(N{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_4\right)_2$$

durch Erhitzen von *Toluylendiamin* (Schmelzp: 99°) mit Phtalsäureanhydrid, mit oder ohne Zusatz von Phosphorsäureanhydrid, conc. Schwefelsäure, essigs. Natron oder starkem Alkohol sowie auch bei Einwirkung von *Phtalylchlorid* auf *salzsaures Toluylendiamin*. Die erste Verbindung bildet seideglänzende Nadeln

(1) Dingl. pol. J. **222**, 310. — (2) JB. f. 1865, 399. — (3) Ber. 1877, 1160.

von goldgelber Farbe, welche bei 192° schmelzen und am besten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Nitrobenzol rein erhalten werden. Sie ist in kaltem Wasser nicht, in heifsem nur sehr wenig löslich; von heifsem Alkohol und Eisessig wird sie leicht gelöst. Verdünnte Salzsäure verwandelt die Substanz beim Kochen in Diphtalyltoluylendiamin und eine Base ($C_{37}H_{34}N_6O_4$) folgender Constitution:

$$C_7H_6(NH_2)NH.CO.C_6H_4.CO.NH.C_7H_6.NH.CO.C_6H_4.CO.NH.C_7H_6.NH_2.$$

Das leicht lösliche *Chlorhydrat* derselben, krystallisirt in rhombenartigen Blättchen und giebt ein röthlichgelbes *Chloroplatinat* der Formel $C_{37}H_{34}N_6O_4(HCl)_2PtCl_4$. Die Base selbst ist leicht löslich in Wasser; beim wiederholten Eindampfen mit Salzsäure wird sie in Phtalsäure und Toluylendiamin gespalten. — *Diphtalyltoluylendiamin*, in Wasser und Alkohol ganz unlöslich, wird aus Eisessig in kleinen glänzenden Krystallen vom Schmelzp. 232 bis 233° erhalten; gegen Salzsäure ist es beständig, von heifser Natronlauge wird es allmählich zersetzt. Aus *Toluylendiamin* vom Schmelzp. 80° wurde ein bei 104° schmelzendes *Monophtalyltoluylendiamin* und ein *Diphtalyltoluylendiamin* vom Schmelzp. 272° erhalten. Beide sind farblos. — *Monophtalylparaphenylendiamin* $C_{14}H_{10}N_2O_2$, ein grauweifses Pulver kleiner Krystalle, schmilzt bei 182° und geht durch Erwärmen mit Salzsäure in *Diphtalylparaphenylendiamin*, welches aus Essigsäure in glänzenden, harten, bei 295° schmelzenden Nadeln krystallisirt, und in ein gut krystallisirendes *Chlorhydrat* einer *Base* $C_{34}H_{25}N_4O_4(NH_2)_2$ über. Das entsprechende gelbe *Chloroplatinat* wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser leicht rein erhalten. — *Monophtalylmetaphenylendiamin*, kleine, schwach bräunlich gefärbte Warzen, schmilzt bei 178° und verhält sich gegen Salzsäure den beschriebenen Verbindungen analog. *Diphtalylphenylendiamin*, aus Eisessig krystallisirt, ist weifs, schmilzt bei 252° und sublimirt bei sehr hoher Temperatur. — Alle diese Verbindungen geben leicht krystallisirende *Nitroproducte* und die Chlorhydrate der Basen mit Kaliumnitrit gelbe, krystallinische *Nitrosoderivate*; die aus ihnen erhaltenen *Bromüre* sind rothe,

unlösliche Körper; beim Erhitzen zersetzen sich die Phtalylamine unter Bildung dunkelgefärbter Substanzen, die zum Theil in Alkohol, zum Theil in Eisessig mit rother Farbe und lebhafter grüner Fluorescenz sich lösen.

Pthalimid schmilzt nach A. Michael (1) bei 226 bis 227° (uncorr.).

A. Michael (2) erhielt *Tribromäthylphtalimid* in Gestalt abgestumpfter Prismen, die bei 186 bis 189° unter Zersetzung schmelzen, durch Einwirkung von Brom auf Aethylphtalimid bei 130 bis 140°. In Wasser ist es unlöslich, in heifsem Alkohol löst es sich schwer; von heifser Kalilauge wird es in Bromwasserstoffsäure und einen basischen Körper zerlegt. Neben dem Tribromid entstanden *Dibromäthylphtalimid* und Bromwasserstoff. — *Aethylphtalimid* wurde durch Destillation von *Phtalsäureanhydrid* mit *wässerigem* Aethylamin erhalten; es bildet weifse, bei 78 bis 79° schmelzende Nadeln. — *Diäthyloxamid* und *Aethylacetamid* werden von *Brom* nur sehr schwer angegriffen und ebenso *Phtalimid*.

Nach O. Miller (3) entsteht beim Nitriren der Phtalsäure aufser der bereits bekannten *Nitrophtalsäure* (4) eine isomere, bei 160° unzersetzt schmelzende Säure.

A. Baeyer (5) hat unter Mitwirkung von W. Königs und Burckhardt die *Oxyphtalsäure* untersucht, deren Aether aus dem Amidophtalsäureäther durch salpetrige Säure entsteht. Die Amidophtalsäure selbst ist für diese Reaction zu leicht zersetzlich. Nitrophtalsäureäther (6) wird durch Waschen mit Sodalösung von saurem Aether befreit, dann in Mengen von 20 g in 100 g absolutem Alkohol gelöst, 200 g concentrirte Salzsäure zugefügt und Zinkstaub in kleinen Portionen unter Schütteln und Kühlen eingetragen, bis die öligen Tropfen verschwunden sind und deutliche Wasserstoffentwicklung stattfindet. Die filtrirte und verdünnte Lösung wird mit Soda fast neutralisirt, dann

(1) Ber. 1877, 579, Anm. — (2) Ber. 1877, 1644. — (3) Ber. 1877, 709 (Corresp.). — (4) JB. f. 1871, 631. — (5) Ber. 1877, 124 u. 1079. — (6) Faust, JB. f. 1871, 631.

essigsaures Natron zugesetzt, wobei sich der *Amidophtalsäureäther* $C_6H_3(NH_2)(COOC_2H_5)_2$ in farblosen, bald erstarrenden Tropfen abscheidet. Aus Alkohol krystallisirt er in grofsen kurzen monoklinen Prismen. Zur Ueberführung in Oxyphtalsäure wird der Amidoäther (10 g) in (400 g) verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und zu der durch Thierkohle geklärten Lösung eine zur Zersetzung nicht ganz hinreichende Menge von salpetrigsaurem Alkali in kleinen Portionen hinzugesetzt und die Mischung erst auf 60°, zuletzt auf 100° erwärmt. Der *Oxyphtalsäureäther* (7 bis 8 g) scheidet sich hierbei als gelbliches, leicht bewegliches Oel ab, das nicht krystallisirt und nicht ohne Zersetzung flüchtig ist. Kalilauge löst ihn ohne Veränderung, beim Kochen tritt innerhalb einiger Minuten die Verseifung ein. Bleiacetat und basisches Bleiacetat fällt dann aus der mit Essigsäure neutralisirten Flüssigkeit einen hellgelben Niederschlag, welchen man mit Schwefelwasserstoff behandelt. Durch Ausziehen mit Aether und Verdunsten desselben erhält man die *Oxyphtalsäure* $C_8H_6O_5$ als krystallinische, aus mikroskopischen Tafeln bestehende Masse. Zur Reinigung wird durch Sublimation das Anhydrid (s. unten) dargestellt und in heifsem Wasser gelöst; beim Erkalten krystallisirt die Säure in kurzen, zu Rosetten vereinigten Spiefsen. Sie ist in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem mäfsig löslich (in 32,4 Thl. von 10°); in Holzgeist, Aceton und Alkohol löst sie sich leicht, in Aether ziemlich, in Eisessig beim Erwärmen leicht, in Kohlenwasserstoffen nur spurenweise. Sie schmilzt bei etwa 180° unter beginnender Anhydridbildung. Alkalien lösen sie ohne Färbung; falls jedoch bei der Darstellung zu viel Nitrit angewendet wurde, mit hartnäckig anhaftender gelber Färbung. Die *Salze* der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich. Das gut krystallisirende *Ammonsalz* giebt mit *Bleiacetat* einen weifsen amorphen, mit *Silbernitrat* einen farblosen, aus kleinen büschelig vereinigten Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher in Wasser etwas löslich ist und die Formel $C_8H_4O_5Ag_2$ besitzt. Die wässerige Lösung der Oxyphtalsäure färbt sich (auch beim Erhitzen) mit Eisenchlorid rothgelb. Rauchende Salpetersäure

erzeugt ein Nebenproduct, salpetrige Säure bewirkt erst in der Wärme Gelbfärbung. Verdünnte Schwefelsäure (1 : 2 und 1 : 4) verändert die Oxyphtalsäure bei 6 stündigem Erhitzen auf 160 bis 180° nicht, concentrirte löst sie in der Kälte farblos, bei 180° unter Gasentwicklung und Braunfärbung. Erhitzt man Oxyphtalsäure mit 10 Thl. concentrirter Schwefelsäure 4 Stunden auf 200° und fällt dann mit Wasser, so entsteht ein schmutziggrüngelber Niederschlag, aus welchem Aether mindestens drei Substanzen auszieht : 1) einen gelben Körper (Anthraflavon?), 2) einen dem Phenolphtalideïn ähnlichen, dessen prachtvoll rothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure drei Absorptionsstreifen zeigt, und 3) eine farblose, aus Benzol in diamantglänzenden Krystallen anschiefsende Substanz, die bei 120° schmilzt, unverändert sublimirt, sich in concentrirter Schwefelsäure farblos, in schmelzendem Kali mit gelblicher Farbe löst. Natriumamalgam reducirt die Oxyphtalsäure in wässeriger Lösung leicht. — Das oben schon erwähnte *Oxyphtalsäureanhydrid* $C_8H_4O_4$ wird in gröfserer Menge am besten erhalten, indem man Oxyphtalsäure in einer Retorte auf 210° erwärmt und einen langsamen trockenen Luftstrom darüber leitet. Es schmilzt bei 165 bis 166°, sublimirt bei 200 bis 210° in langen, federförmig vereinigten Nadeln und läfst sich in kleinen Mengen ohne Zersetzung destilliren. Es löst sich in der Kälte langsam in Wasser, in der Wärme sofort unter Bildung der Säure. In Holzgeist, Alkohol, Aceton und Aether ist es leicht, in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff kaum löslich. Mit Anilin liefert es bei 160 bis 180° ein gut krystallisirendes *Anilid*. Mit den Phenolen giebt die Oxyphtalsäure *Oxyphtaleïne*, welche sich bis auf kleine Farbenunterschiede ganz wie die entsprechenden Verbindungen der Phtalsäure verhalten, indem die gefärbten Salze derselben meist ein stärkeres Vorwalten der rothen Farbe zeigen. Es ergiebt sich hieraus ein Mittel, um die Oxyphtalsäure von Oxyiso- und -terephtalsäure zu unterscheiden. Das *Oxyphtaleïn des Phenols* wird erhalten durch vierstündiges Erhitzen von 1 Thl. Anhydrid, 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 2 Thl. Phenol auf 115°. Es erleidet dieselben Umwandlungen wie das Phtaleïn. *Oxy-*

fluorescein entsteht sehr leicht beim Zusammenschmelzen des Anhydrids mit Resorcin bei 200°. Das *Oxygallein* ist dem Gallein sehr ähnlich.

J. Berger (1) beschrieb eine Anzahl von *Terephtalsäureäthern*. Der *Propyläther* $C_6H_4(CO_2 . C_3H_7)_2$, erhalten aus terephtalsaurem Silber, das mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht Sand vermischt war und Propyljodid, bildet weiße, zolllange Nadeln, die in heißem Alkohol und in Aether leicht löslich sind und bei 31° schmelzen. Der *Isopropyläther* $C_6H_4(CO_2 . C_3H_7)_2$, in gleicher Weise mittelst Isopropyljodid bereitet, krystallisirt in glänzenden weißen Blättchen vom Schmelzpunkte 55 bis 56°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben. Für die Darstellung der Butyläther erwies sich diese Methode als unzweckmäßig. Man erhält den *Isobutyläther* $C_6H_4(CO_2 . C_4H_9)_2$ am besten aus *Terephtalylchlorid* (farblose Nadeln, bei 77° schmelzend, bei 259° (uncorr.) siedend (2)) und Isobutylalkohol. Er krystallisirt in blendend weißen, fettglänzenden Blättchen, die bei 52,5° schmelzen und sich in Aether leicht lösen. Der *Normalbutyläther* wurde bisher nicht krystallisirt erhalten, der *Tertiärbutyläther* konnte in irgend erheblicher Menge überhaupt nicht gewonnen werden.

G. A. Burckhardt (3) hat die noch wenig gekannte *Oxyterephtalsäure* (4) auf's Neue untersucht. Nitroterephtalsäure (5) wurde reducirt, die Amidosäure in Natronlauge gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die erforderliche Menge Kaliumnitritlösung zugesetzt. Beim Kochen verwandelt sich der zeisiggelbe Niederschlag unter Stickstoffentwicklung in weiße pulverige Oxyterephtalsäure. Sie ist in kaltem Wasser schwer und auch in heißem nicht reichlich löslich. In höherer Temperatur sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt die wässerige Lösung eine sehr intensive violettrothe Färbung (6). Das *Silbersalz* C_8H_4.

(1) Ber. 1877, 1742 (Corresp.). — (2) Vgl. Schreder, JB. f. 1874, 651. — (3) Ber. 1877, 144, 1273 (Corresp.). — (4) JB. f. 1861, 426. — (5) *Nitroterephtalsäure* schmilzt bei 270°, nicht bei 259°. — (6) V. Meyer bemerkt

$OH(COOAg)_2$ ist ein weißer unlöslicher Niederschlag. Das *Barymsalz* $C_6H_3.OH(COO)_2Ba + 3^1/_2 H_2O$ (lufttrocken) krystallisirt aus der wässerigen Lösung in weißen Blättchen. Es ist ziemlich leicht löslich. Der *Dimethyläther* $C_6H_3.OH(COOCH_3)_2$, durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Säure erhalten, krystallisirt aus Methylalkohol in seideglänzenden, bei 94° schmelzenden Nadeln. Er ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich und wird auch von heißem Wasser aufgenommen; die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine ähnliche, nur schwächere Färbung wie die Säure. In wässerigen Alkalien und Ammoniak löst sich der Aether leicht. Schüttelt man seine ätherische Lösung mit Natronlauge, so erstarrt diese zu einem Krystallbrei (wahrscheinlich der Natriumverbindung). Erhitzt man ihn mit 1 Mol. NaOH und überschüssigem Methyljodid auf 220 bis 240°, so wird ein Oel erhalten, welches vermuthlich der Trimethyläther ist. Mit Acetylchlorid auf 100° erhitzt geht er in *Acetoxyterephtalsäuredimethyläther* $C_6H_3(OC_2H_3O)(CO_2CH_3)_2$ über. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in weißen blumenkohlähnlichen Drusen, die aus feinen Nadeln bestehen, schmilzt bei 76° und ist in Alkalien unlöslich. Die Oxyterephtalsäure spaltet sich bei der trockenen Destillation mit Sand in Kohlensäure und Phenol, bei längerem Erhitzen mit Salzsäure auf 220° dagegen in Kohlensäure und *Oxybenzoësäure*. — *Dinitrooxyterephtalsäure* entsteht durch Behandlung von Oxyterephtalsäure (2 Thl.) mit entrötheter rauchender Salpetersäure (15 Thl.) und Pyroschwefelsäure (22,5 Thl.) und wird durch Eingießen in Wasser und Extrahiren mit Aether gewonnen. Sie krystallisirt aus Wasser, in dem sie schon in der Kälte leicht löslich ist, in regelmäßigen goldgelben durchsichtigen Krystallen. Schmelzpunkt 178°. Die Säure und ihre Salze sind explosiv. *Saures Silbersalz* $C_6H(NO_2)_2OH.COOH.COOAg$; fällt aus der concentrirten Lösung durch Silbernitrat als

hierzu, daß Er eine Säure von gleichen Eigenschaften und Zusammensetzung bisweilen beim Schmelzen von paraphenolsulfos. Kalium mit Kalihydrat erhalten habe.

gelbes krystallinisches Pulver. Durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd entsteht daraus das *neutrale Silbersalz* $C_6H(NO_2)_2OH(COOAg)_2 + 2H_2O$, blutrothe, sehr leicht lösliche Prismen. Das *saure Bleisalz* $[C_6H(NO_2)_2OH.COOH.COO]_2Pb$ fällt aus einer Lösung der Säure durch Bleiacetat als gelbes krystallinisches, ziemlich schwer lösliches Pulver. Das *neutrale Calciumsalz* $C_6H(NO_2)_2OH(COO)_2Ca$ ist gelb, krystallinisch und in kaltem Wasser schwer löslich.

C. R. A. Wright (1) erhielt durch fortgesetzte Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Opiansäure *Noropiansäure* $C_8H_6O_5$:

$$C_6H_2(OCH_3)_2COH.COOH + 2HJ = 2CH_3J + C_6H_2(OH)_2COH.COOH,$$

während bei partieller Einwirkung nach Matthiessen und Foster (2) Methylnoropiansäure entsteht. Die Noropiansäure krystallisirt aus Wasser mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, die sie bei 100° unter geringer Zersetzung verliert. Die getrocknete Säure schmilzt bei 171° (corr.). Sie ist in Wasser leichter löslich als Opiansäure; die Lösung wird durch Eisenchlorid tief blaugrün, auf Zusatz von Ammoniak oder Soda braunroth gefärbt. Sie reducirt Silberlösung selbst beim Kochen sehr schwach, ammoniakalische Lösung schon in der Kälte augenblicklich. In Alkalien löst sie sich mit gelber Färbung, die ammoniakalische Lösung hinterläſst beim Verdampfen einen in Wasser unlöslichen Rückstand. Bleiacetat fällt einen voluminösen canariengelben Niederschlag. Von Tiemann und Mendelsohn's (3) Isonoropiansäure ist die Säure verschieden.

V. Meyer (4) berichtet über *Azophenylacetessigsäure.* Dieselbe wird derart bereitet, daſs man zu Acetessigäther (1 Mol.), in verdünnter Kalilauge (1 Mol.) gelöst, eine stark verdünnte Lösung von salpetersaurem Diazobenzol [bereitet durch Auflösen von (1 Mol.) Anilin in verdünnter Salpetersäure (3 Mol.) und Hinzufügen von aufgelöstem Kaliumnitrit (1 Mol.)] giebt und

(1) Chem. Soc. J. 1877, 2, 545. — (2) JB. f. 1867, 519. — (3) Dieser Bericht S. 778. — (4) Ber. 1877, 2075.

die Masse mit überschüssiger verdünnter Kalilauge versetzt. Nachdem darauf von einem rothen Harz abfiltrirt ist, säuert man mit Schwefelsäure an und krystallisirt dann den entstandenen Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol wiederholt um. Dadurch werden goldgelbe atlasglänzende mikroskopische Tafeln erhalten, welche bei 154 bis 155° schmelzen und sich in Alkalien wie Alkohol mit gelber Farbe lösen. Die Zusammensetzung ist der Formel $C_{10}H_{10}N_2O_3$ entsprechend und besitzt die Säure vielleicht die Constitution

$$C_6H_5 . N_2 . CH\begin{matrix}\diagup CO . CH_3 \\ \diagdown COOH\end{matrix}.$$

F. Tiemann und B. Mendelsohn (1) beschrieben den *Vanillinsäureäthyläther*

$$\left(C_6H_3\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5 \\ - OCH_3 \\ \diagdown OH\end{matrix}\right),$$

welcher nach der bekannten Methode durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung der Vanillinsäure gewonnen war, als eine bei 44° schmelzende, bei 291 bis 293° siedende Flüssigkeit.

Nach Denselben (2) sind die aus Kreosol, Eugenol und Coniferin erhaltenen *Vanillinsäuren* völlig identisch und übrigens geruchlose Körper (3).

F. Tiemann und B. Mendelsohn (4) haben, ausgehend von der *Aldehydovanillinsäure*, welcher nach früheren (5) Erörterungen die Structurformel

COOH
COH [benzene ring] OCH_3
OH

zukommt, eine Reihe von Säuren dargestellt, die mit den von Beckett und Wright (6) aus dem Narcotin erhaltenen isomer

(1) Ber. 1877, 59, Anm. (2). — (2) Daselbst. — (3) Vgl. JB. f. 1875, 580 und f. 1876, 490 u. 598. — (4) Ber. 1877, 393. — (5) JB. f. 1876, 583 und 602. — (6) Daselbst, 806.

sind und sich von denselben dadurch unterscheiden, dafs sie sich von der Isophtalsäure ableiten, während jene von der Phtalsäure. In Betreff der Aldehydovanillinsäure geben Tiemann und Mendelsohn noch an, dafs ihre wässerige Lösung weder Silbernitrat noch Fehling'sche Lösung beim Kochen reducirt. Sie bildet zwei Reihen von Salzen. Die *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumsalze* sind in Wasser leicht löslich, die Lösungen sind charakteristisch gelb gefärbt. Aus der stark ammoniakalischen Lösung der Säure werden durch Baryum- und Calciumchlorid schwer lösliche (basische?) *Baryum-* und *Calciumsalze* gefällt; die mit Ammoniak neutralisirte Säure giebt mit Silbernitrat ein gelblichweifses *Silbersalz*, welches durch heifses Wasser zersetzt wird, mit Kupfersulfat ein grünes, in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe lösliches *Kupfersalz*. Ein krystallinisches *Bleisalz* fällt schon aus der wässerigen Lösung der Säure durch Bleiacetat; der Niederschlag vermehrt sich beim Zufügen von Ammoniak. Digerirt man 1 Mol. Aldehydovanillinsäure mit 2 Mol. Kalihydrat, Methylalkohol und überschüssigem Methyljodid bei 100°, so bilden sich gleichzeitig der Mono- und Dimethyläther, welche durch Schütteln ihrer ätherischen Lösung mit sehr verdünnter Alkalilauge getrennt werden. Der *Monomethyläther* (*Isomethylnoropiansäuremethyläther*) $C_6H_2(COH)(OH)(OCH_3)COOCH_3$ fällt aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern in Flocken gelber Nadeln, welche aus Wasser umkrystallisirt bei 134 bis 135° schmelzen und sich schon in Sodalösung, jedoch ohne Kohlensäureentwickelung, lösen. Der *Dimethyläther* (*Isoopiansäuremethyläther*) $C_6H_2(COH)(OCH_3)_2COOCH_3$ wird durch Verdunsten der ätherischen Lösung als bald krystallinisch erstarrendes Oel gewonnen. Aus siedendem Wasser, in dem er wenig löslich ist, umkrystallisirt bildet er feine weifse verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 98 bis 99° und charakteristischem aromatischem Geruch. Durch Kochen mit Alkalien erhält man daraus die *Isoopiansäure* $C_6H_2(COH)(OCH_3)_2COOH$, welche aus siedendem Wasser in feinen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 210 bis 211° (uncorr.) krystallisirt und sich leicht in Alkohol und Aether löst. In con-

centrirter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv gelber Farbe, in Alkalien ohne Färbung. Eisenchlorid giebt keine Reaction. Mit Natriumdisulfit entsteht eine schwer lösliche Verbindung. Die *Alkali-* und *Ammoniaksalze* der Isoopiansäure sind in Wasser leicht löslich. In der Lösung des Ammoniaksalzes bewirken Chlorbaryum und Chlorcalcium keinen Niederschlag. Kupfersulfat fällt daraus ein bläulich-weifses *Kupfersalz*, in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löslich; Bleiacetat ein schwer lösliches krystallinisches *Bleisalz*; Silbernitrat ein weifses *Silbersalz*, welches sich aus heifsem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren läfst. Bei der Oxydation mit verdünnter (1 : 5) Lösung von Kaliumpermanganat bei 70° geht die Isoopiansäure in *Isohemipinsäure* $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)_2$ über. Statt der Isoopiansäure kann man auch deren Methyläther verwenden und erhält dann zunächst den Isohemipinsäuremonomethyläther (farblose, bei etwa 167° schmelzende Nadeln), welchen man dann zu verseifen hat. Die Isohemipinsäure stellt nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser weifse Nadeln dar, die sich leicht in Alkohol und Aether, nicht schwer in heifsem, kaum in kaltem Wasser lösen. Sie schmilzt bei 245 bis 246° und sublimirt bei höherer Temperatur ohne Anhydridbildung. Sie ist zweibasisch. Die *Kalium-*, *Natrium-*, *Ammonium-*, *Baryum-* und *Calciumsalze* sind gut krystallisirende und leicht lösliche Verbindungen. Aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure fällt Kupfersulfat ein blauweifses *Kupfersalz*, Bleiacetat ein krystallinisches *Bleisalz*, Silbernitrat ein weifses, in heifsem Wasser unverändert lösliches *Silbersalz*. — *Isonoropiansäure (Aldehydoprotocatechusäure)* $C_6H_2COH(OH)_2COOH$ entsteht beim Erhitzen von Aldehydovanillinsäure mit verdünnter Salzsäure auf 170 bis 180°. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in gelblich gefärbten, etwas über 240° schmelzenden Nadeln, die sich nicht schwer schon in kaltem, leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aether lösen. Die wässerige Lösung färbt sich mit Alkalien sofort gelb, bei längerem Stehen oder Erwärmen röthlichgelb, mit Eisenchlorid dunkelgrün und bei Alkalizusatz plötzlich rothviolett; sie reducirt beim Kochen Fehling'sche Lösung, Silbernitrat aber nur

auf Zusatz von Ammoniak. Hiernach ist die Isonoropiansäure mit Hlasiwetz's (1) Quercimerinsäure nur isomer.

F. Tiemann und Nagajosi Nagaï (2) hatten schon früher bei der Oxydation des Aceteugenols in stark essigsaurer Lösung neben Acetvanillin und Acetvanillinsäure eine andere Säure beobachtet, welche Sie (3) jetzt als *Acetalphahomovanillinsäure* $C_6H_3(OC_2H_3O)(OCH_3)CH_2.COOH$ erkannt und genauer untersucht haben. Das *Aceteugenol* schmilzt bei 30 bis 31° und löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser und verdünnter kalter Alkalilauge; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit tief rother Farbe. Fügt man zu einer Auflösung von 15 g desselben in 20 ccm Eisessig unter beständigem Umrühren eine 35 bis 40° warme Lösung von 50 g Kaliumpermanganat in 2 l Wasser, filtrirt nach beendigter Reaction, concentrirt und setzt etwas mehr als eine dem Kalium äquivalente Menge Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich ein krystallinisches Gemisch von Acetvanillinsäure und der neuen Säure aus. Da letztere in Wasser leichter löslich ist, so kann man beide durch methodisches Umkrystallisiren trennen. Die Acetalphahomovanillinsäure bildet lange, glatte, durchsichtige Prismen, welche sich leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether, schwieriger in kaltem Wasser lösen. Sie ist eine starke Säure und giebt gut krystallisirende Salze. Sie schmilzt bei 140° und geht bei längerem Erhitzen über diese Temperatur unter Abspaltung von Essigsäure in eine in kalter Alkalilauge unlösliche Substanz über. Durch schmelzendes Kalihydrat wird sie in Protocatechusäure, durch Oxydation in essigsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat bei 60 bis 70° in Acetvanillinsäure, durch Erwärmen mit Natronlauge in *Alphahomovanillinsäure* $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH_2.COOH$ umgewandelt. Die letztere krystallisirt aus siedendem Wasser oder Benzol in sechsseitigen durchsichtigen Prismen, welche häufig rechtwinkelig gekreuzt sind. In beiden Lösungs-

(1) JB. f. 1864, 560. — (2) In der JB. f. 1876, 490 angeführten Abhandlung (daselbst Anm. (2) ist zu lesen 419 statt 491). — (3) Ber. 1877, 201.

mitteln ist sie in der Kälte sehr wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach grün gefärbt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die ganz reine Säure mit kaum wahrnehmbarer Rosafärbung (1). Die Alphahomovanillinsäure schmilzt bei 142 bis 143° (uncorr.) und erstarrt wieder bei 117 bis 118°. Rasch über ihren Schmelzpunkt erhitzt zerfällt sie partiell in Kohlensäure und *Kreosol* (2); glatter verläuft die Reaction beim Erhitzen des Calciumsalzes mit Kalkhydrat und Sand. Die Alphahomovanillinsäure bildet zwei Reihen von Salzen; die basischen, in denen auch der Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt ist, sind jedoch nicht leicht zu erhalten. Die folgenden Angaben beziehen sich auf die neutralen Salze. Das *Ammoniumsalz* bildet feine Nadeln. Die *Kalium-*, *Natrium-*, *Calcium-* und *Baryumsalze* sind in Wasser leicht löslich und bleiben beim Eindampfen ihrer Lösungen als Syrupe zurück, welche später krystallinisch erstarren. In der Lösung des Ammoniaksalzes bewirkt wenig Kupfersulfat eine Grünfärbung, ein gröfserer Zusatz Ausscheidung von grünem *Kupfersalz*; Bleiacetat eine krystallinische Fällung des *neutralen*, basisches Bleiacetat eine voluminöse amorphe Fällung des *basischen Bleisalzes*; Silbernitrat einen weifsen krystallinischen Niederschlag des *Silbersalzes*, welches sich in heifser wässeriger Lösung allmählich zersetzt. Das auf gleiche Art erhaltene *Zinksalz* ist eine weifse krystallinische, in kaltem Wasser schwer lösliche Verbindung. Lösungen der alphahomovanillinsauren Alkalien reduciren Fehling'sche Lösung nicht. — *Alphahomoprotocatechusäure* $C_6H_3(OH)_2CH_2 . COOH$ bildet sich, wenn man Alphahomovanillinsäure mit verdünnter Salzsäure auf 170 bis 180° erhitzt und wird der entstandenen Lösung durch Aether entzogen. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether ungemein leicht löslich, nur schwierig in heifsem hochsiedendem

(1) Die an der unreinen Säure beobachtete Rothfärbung rührt, wie Tiemann und Matsmoto später (Ber. 1878, 144) bemerken, nicht von einer Beimischung von Aceteugenol, sondern von Acetvanilloylcarbonsäure her. — (2) Vgl. Tiemann und Mendelsohn, diesen Bericht S. 575.

Benzol (1 g in 550 bis 580 ccm bei 80 bis 85°), fast gar nicht in kaltem (1 g in 3700 bis 3800 ccm bei 14°). Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt sie in feinen durchsichtigen Nadeln. Sie schmilzt bei 127° und erstarrt wieder bei 113 bis 114°; selbst bei raschem Erhitzen sublimirt sie gröfstentheils unzersetzt. Das Calciumsalz liefert, mit Kalkhydrat und Sand erhitzt, *Homobrenzcatechin* (1). Bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat geht sie in Protocatechusäure über. Die wässerige Lösung der Alphahomoprotocatechusäure giebt mit Eisenchlorid eine grasgrüne Färbung, welche durch sehr wenig Natriumcarbonat oder Ammoniak dunkler wird, bei gröfserem Zusatz durch Blau in Rothviolett übergeht. Sie reducirt ammoniakalische (beim Erwärmen auch neutrale) Silberlösung und Fehling'sche Lösung. Die Alphahomoprotocatechusäure bildet drei Reihen von Salzen von denen jedoch nur die primären (neutralen) beständig und krystallisationsfähig zu sein scheinen. Die neutralen *Kalium-* und *Natriumsalze* werden durch Verdunstung bei möglichst niedriger Temperatur als krystallinische, in Wasser ungemein lösliche Rückstände erhalten. Die Lösungen der basischen Alkalisalze nehmen bei längerem Stehen oder sofort beim Erwärmen eine tiefrothe Farbe an. Das *Ammoniaksalz* ist ebenfalls krystallinisch und leichter löslich. Auch die *Baryum-* und *Calciumsalze* aller drei Reihen sind in Wasser leicht löslich. Aus der Lösung des Ammoniaksalzes fällt Zinksulfat das krystallinische *Zinksalz*, Kupfersalz ein braunrothes, in Wasser mit gelbrother Farbe lösliches *Kupfersalz*, Bleiacetat ein *basisches Bleisalz*, während aus der Lösung der freien Säure durch Bleiacetat ein krystallinisches (primäres?) Bleisalz niedergeschlagen wird. — Die obigen Verbindungen und einige verwandte zeigen im reinen Zustande folgende Löslichkeitsverhältnisse :

(1) H. Müller, JB. f. 1864, 525.

1 g	löst sich in ccm Wasser			
	bei 14°	bei 60°	bei 75 bis 80°	bei 95 bis 100°
Protocatechusäure	53 bis 55	10 bis 10,5	3,5 bis 3,7	—
Vanillinsäure	850 bis 860	—	62 bis 63	39 bis 40
Alphahomovanillinsäure	145 bis 150	—	5,3 bis 5,5	—
Acetalphahomovanillinsäure	650 bis 700	—	40	11 bis 12
Vanillin	90 bis 100	—	20	—

Tiemann und Nagai weisen schliefslich darauf hin, wie die von Erlenmeyer (1) angenommene Constitution der Kohlenstoffseitenkette in Eugenol -CH=CH-CH_3 sich mit der Bildung der Alphahomovanillinsäure nicht ohne Weiteres in Einklang bringen lasse.

F. Tiemann und K. L. Reimer (2) haben die Untersuchung der im vorigen Bericht S. 583 besprochenen *Aldehydoxysäuren* fortgesetzt. Sie geben zunächst genauere Vorschriften zur Darstellung und Trennung der Säuren. Insbesondere bemerken Sie, dafs die *Orthoaldehydosalicylsäure* sich durch blofses Umkrystallisiren nicht vollkommen von Paraldehydosalicylsäure befreien läfst. Man erreicht diefs durch folgendes Verfahren. Die schwach ammoniakalische Lösung der Säure wird mit Kupfersulfat gefällt und danach mit so viel Ammoniak versetzt, dafs ein Theil der Fällung sich wieder mit blauer Farbe löst. Erhitzt man nun das Ganze zum Kochen, so scheidet sich fast alle Orthoaldehydosalicylsäure als basisches Kupfersalz ab, während das Kupfersalz der Parasäure in Lösung bleibt. Aus dem hellgrünen basischen Kupfersalze, welches bei 100° die Formel $C_6H_3(COH)\genfrac{}{}{0pt}{}{COO}{O}\!>\!Cu$ besitzt, scheidet Salzsäure die reine Orthosäure in feinen Nadeln von der Formel $C_8H_6O_4 + H_2O$ ab. Sie schmilzt bei 179° (nicht 166°). 1 Thl. *Orthoaldehydosalicylsäure*

(1) In der JB. f. 1876, 438 erwähnten Abhandlung. — (2) Ber. 1877, 1562.

löst sich in 15 bis 16 Thl. Wasser von 100° und in 1500 bis 1600 Thl. Wasser von 23 bis 25°. 1 Thl. *Paraldehydosalicylsäure* löst sich in 140 bis 150 Thl. Wasser von 100° und in 2600 bis 2700 Thl. Wasser von 25°. *Orthoaldehydoparaoxybenzoësäure* ist in Wasser, namentlich kaltem etwas, aber nicht erheblich, leichter löslich als Paraldehydosalicylsäure. Alle drei sind starke Säuren und bilden zwei Reihen von Salzen. Die wässerigen Lösungen der Säuren färben Lackmus roth. Diese Farbe geht bei der Ortho- und Paraldehydosalicylsäure in eine blaue über, sobald man auch nur etwas mehr als die zur Bildung der primären Salze erforderliche Menge von Alkali oder Ammoniak hinzufügt; bei der Orthoaldehydoparaoxybenzoësäure geht sie dagegen in Grün über, bevor noch die genannte Menge Alkali hinzugesetzt ist. Die neutralen wie basischen Alkalisalze aller drei Säuren sind sehr leicht löslich und krystallisiren erst nachdem fast alles Wasser verdampft ist. Die Lösungen der primären orthoaldehydosalicylsauren Alkalisalze sind im durchfallenden Lichte farblos, im auffallenden von grüner Fluorescenz; sie färben sich durch jede Spur von überschüssigem Alkali oder Ammoniak gelb. Die neutralen oder ammoniakalischen Lösungen (Concentrationsverhältniſs circa 1 : 50) zeigen die in der weiter unten befindlichen Tabelle angeführten Reactionen. — Die drei Aldehydoxysäuren gehen durch gelindes Schmelzen mit 10 bis 15 Thl. Kalihydrat in entsprechende *Phenoldicarbonsäuren* über. Dieselben Säuren entstehen auch (obwohl nur in sehr geringer Menge) bei directer Oxydation der betreffenden Aldehydosäuren mit Kaliumpermanganat, woraus hervorgeht, daſs die Kalischmelze hier ohne Umlagerungen verläuft. Aus Paraaldehydosalicylsäure, sowie aus Orthoaldehydoparaoxybenzoësäure entsteht hierbei *α-Phenoldicarbonsäure (α-Oxyisophtalsäure)*, welche mit der Phenoldicarbonsäure von Ost (1) identisch ist; aus Orthoaldehydosalicylsäure *β-Phenoldicarbonsäure (β-Oxyisophtalsäure)*. Die

(1) JB f. 1876, 590; dieser Bericht S. 784.

nachfolgenden Structurformeln machen diese Uebergänge leicht verständlich :

OH COOH ⬡ COH	OH COOH ⬡ COH	OH COH ⬡ COOH
Orthoaldehydo-salicylsäure;	Paraldehydo-salicylsäure;	Orthoaldehydopara-oxybenzoësäure;

OH COOH ⬡ COOH	OH COOH ⬡ COOH
β-Phenoldicarbonsäure;	α-Phenoldicarbonsäure.

Die β-Säure $C_8H_6O_5 + H_2O$ krystallisirt aus Wasser in haarfeinen Nadeln, zuweilen auch in wohlausgebildeten Prismen. Sie löst sich in 35 bis 40 Thl. Wasser von 100° und in 700 Thl. Wasser von 24° (1), leicht in Alkohol und Aether, schwieriger in Chloroform. Die lufttrockene Säure schmilzt bei 239°, die im Wasserbad getrocknete bei 243 bis 244°. Sie läfst sich nur zum Theil unzersetzt sublimiren. Die wässerigen und alkoholischen Lösungen zeigen blauviolette Fluorescenz, welche durch überschüssiges Alkali verschwindet. Mit Eisenchlorid färbt sich die wässerige Lösung kirschroth. Lackmus wird durch die Säure geröthet; die Lösung wird wieder blau, wenn man mehr als eine zur Bildung des secundären (neutralen) Salzes genügende Menge Alkali hinzufügt. Die Alkali- und Ammoniaksalze sind sehr leicht löslich; betreffs der übrigen Salze vgl. die unten folgenden Tabellen.

(1) Die α-Säure fanden Tiemann und Reimer löslich in 145 Thl. Wasser von 100° und in 3000 Thl. Wasser von 24°.

Reagentien	Orthoaldehydosalicylsäure		Paraldehydosalicylsäure		Orthoaldehydoparaoxybenzoësäure	
	neutrale Lösung	ammoniakalische Lösung	neutrale Lösung	ammoniakalische Lösung	neutrale Lösung	ammoniakalische Lösung
Calciumchlorid	—	Flockiges, weifses basisches Calciumsalz.	—	Krystallinisches weifses basisches Calciumsalz.	—	—
Baryumchlorid	—	Weifses, körnig-krystallinisches basisches Baryumsalz.	—	Weifses, körnig-krystallinisches basisches Baryumsalz.	—	Ein flockiges, weifses basisches Baryumsalz scheidet sich erst beim Erhitzen aus.
Silbernitrat	Weifses körniges Silbersalz, welches sich in siedendem Wasser unverändert löst und daraus beim Erkalten in sternförm. gruppirten Schuppen krystallisirt.	Das neutrale Silbersalz löst sich in überschüssigem Ammoniak, die ammoniakalische Lösung schwärzt sich bei längerem Erhitzen.	Körniges weifses Silbersalz, welches sich in viel siedendem Wasser löst und daraus beim Erkalten in mikroskopischen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt.	Das neutrale Silbersalz löst sich in überschüssigem Ammoniak. Die Lösung schwärzt sich beim Erhitzen nicht.	Gelatinöses Silbersalz, welches sich in viel siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung löst und sich beim Erkalten in Flocken wieder ausscheidet.	Die ammoniakalische Lösung des neutralen Silbersalzes schwärzt sich leicht beim Erhitzen.

Reagentien	Orthoaldehydosalicylsäure		Paraldehydosalicylsäure		Orthoaldehydoparaoxybenzoësäure	
	neutrale Lösung	ammoniakalische Lösung	neutrale Lösung	ammoniakalische Lösung	neutrale Lösung	ammoniakalische Lösung
Kupfersulfat	Hellgrünes krystallinisches Kupfersalz, in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe löslich.	Basisches gelatinöses Kupfersalz, frisch gefällt in überschüssigem Ammoniak löslich. Die Lösung scheidet beim Stehen, schneller beim Erhitzen, ein körniges Salz ab.	Nach längerem Stehen scheidet sich ein in Nadeln krystallisirendes Kupfersalz aus.	Flockiges basisches Kupfersalz, in überschüssigem Ammoniak leicht löslich. Die Lösung trübt sich nicht beim Erhitzen.	Hydratisches grünes Kupfersalz, welches beim Erhitzen krystallinisch wird.	Gelatinöses, basisches Kupfersalz, in überschüssigem Ammoniak leicht löslich; die Lösung trübt sich nicht beim Erhitzen.
Bleiacetat (1)	Voluminöses weifses Bleisalz	Voluminöses basisches Bleisalz	Dichtes weifses Bleisalz	Voluminöses weifses basisches Bleisalz	Voluminöses weifses Bleisalz	Voluminöses weifses basisches Bleisalz
	in Essigsäure leicht löslich.		in Essigsäure leicht löslich.		in Essigsäure leicht löslich.	

(1) Wässerige Lösungen der drei Aldehydoxysäuren geben mit Bleiacetat ebenfalls geringe weifse Fällungen.

Reagentien	α-Phenoldicarbonsäure		β-Phenoldicarbonsäure		Oxytrimesinsäure	
	neutrale Lösung	ammoniakalische Lösung	neutrale Lösung	ammoniakalische Lösung	neutrale Lösung	ammoniakalische Lösung
Calciumchlorid	—	Es scheidet sich bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen ein basisches Calciumsalz ab.	Erst nach einiger Zeit scheidet sich ein in sternförmigen Nadeln krystallisirendes Calciumsalz aus.	Es fällt rasch ein weißes voluminöses basisches Calciumsalz.	Weißes Calciumsalz, beim Erwärmen krystallinisch werdend.	Weißer voluminöser Niederschlag.
Baryumchlorid	—	—	Beim Erwärmen scheidet sich ein krystallinisches Baryumsalz ab.	Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird ein basisches Baryumsalz gefällt.	Weißes Baryumsalz, sofort ausfallend.	Ebenso.
Magnesiumsulfat	—	Keine Ausscheidung, wenn Ammoniumchlorid zugegen ist.	—	Keine Ausscheidung, wenn Ammoniumchlorid zugegen ist.	Bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen oder Reiben mit einem Glasstabe scheidet sich ein in schönen Nadeln krystallisirendes Magnesiumsalz ab.	Ebenso.

Reagentien	α-Phenoldicarbonsäure		β-Phenoldicarbonsäure		Oxytrimesinsäure	
	neutrale Lösung	ammoniakalische Lösung	neutrale Lösung	ammoniakalische Lösung	neutrale Lösung	ammoniakalische Lösung
Silbernitrat	Weifses krystallinisches Silbersalz, in siedendem Wasser nahezu unlöslich. Aus einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung scheidet sich ein saures Silbersalz aus, welches in heifsem Wasser löslich ist.	Das neutrale Silbersalz löst sich leicht in überschüssigem Ammoniak.	Verhalten sich wie α-Phenoldicarbonsäure.			
Bleiacetat	Weifses krystallinisches Bleisalz, welches sich in Essigsäure leicht löst. In einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung keine Fällung.	Voluminöses weifses basisches Bleisalz.	Weifses krystallinisches Bleisalz, welches sich in Essigsäure nur schwierig löst. Aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung fällt ein saures Bleisalz, welches sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren läfst.	Voluminöses weifses basisches Bleisalz.	Weifses krystallinisches Bleisalz, welches sich in Essigsäure nicht vollständig löst. Aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung fallen Bleisalze, welche selbst in siedendem Wasser schwierig löslich sind.	Voluminöses weifses basisches Bleisalz.

H. Ost (1) theilte Weiteres über die aus Phenol und Kohlensäure entstehenden mehrbasischen Säuren (2) mit. Zur Darstellung von *Phenoltricarbonsäure* ist es nicht nöthig, von fertiger Salicylsäure auszugehen; man verwendet vielmehr Phenolnatron und leitet den Procefs zuerst so, wie es für die Salicylsäurebereitung vorgeschrieben, dann bei gesteigerter Temperatur wie es im vorigen Bericht angegeben. Während die erste Phase des Processes schnell verläuft, erfordert die zweite längere Zeit (bei Anwendung von 900 g Phenolnatron war die Kohlensäureaufnahme erst nach 80 bis 90 Stunden beendigt). Die Reaction ist vollendet, wenn kein Phenol mehr abdestillirt. Der Theorie nach, welche durch die Gleichungen

$$2\,C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_5OH + C_6H_4(ONa)COONa;$$

$$2\,C_6H_4(ONa)COONa + CO_2 = C_6H_5OH + C_6H_2(ONa)(COONa)_2$$

dargestellt wird, sollten $^3/_4$ des Phenols wieder gewonnen werden; die Erfahrung entsprach dem annähernd. Aus 650 g Phenol wurden erhalten 440 g regenerirtes Phenol, 200 g Tricarbonsäure und 10 g Dicarbonsäure. Erheblichere Mengen von *Phenoldicarbonsäure* erhält man dadurch, dafs man statt Phenolnatron ein inniges Gemenge von Phenolnatron und Phenolkali anwendet. Solche Mischungen geben mit Kohlensäure schon unter 250°, wo jedes für sich allein nur Salicylsäure resp. Paraoxybenzoësäure liefert, beträchtliche Mengen zweibasischer Säure (3). Am besten verwendet man 3 Mol. Phenolnatron auf 1 Mol. Phenolkali und leitet die Kohlensäure zuerst bei 120 bis 160°, zuletzt einige Zeit bei 300 bis 320 ein (bei 50 g Phenol 2 Stunden lang). Die Dicarbonsäure ist vermöge ihrer Schwerlöslichkeit leichter zu reinigen als die Tricarbonsäure (über deren Reindarstellung Ost ebenfalls Näheres angiebt). 50 g Phenol lieferten 10 bis 20 g reine Dicarbonsäure. Das Verhalten ihrer Natronsalze wurde schon im vorigen Bericht (S. 596) erwähnt.

(1) J. pr. Chem. [2] **15**, 301. — (2) JB. f. 1876, 590. — (3) Ein Gemenge von salicyls. und paraoxybenzoës. *Natron* liefert bei gleicher Behandlung keine Dicarbonsäure.

Anders ist das der Kalisalze : sowohl das neutrale als basische Salz geben beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 280 bis 300° reichliche Mengen von Paraoxybenzoësäure. Dieses Verhalten, zusammengenommen mit der Bildung der Phenoldicarbonsäure aus Salicylsäure, spricht dafür, dafs die erstere sowohl das Salicylsäurecarboxyl wie dasjenige der Paraoxybenzoësäure enthält. Die danach zu vermuthende Verschiedenheit der Phenoldicarbonsäure von Burckhardt's (1) Oxyterephtalsäure wird trotz mancher äufserer Aehnlichkeiten (2) in der That durch das Verhalten gegen Salzsäure bei 200° bewiesen; denn die Phenoldicarbonsäure zerfällt hierbei ziemlich glatt in Phenol und Kohlensäure. — Sicherer gelang es Ost, die Constitution der Phenoltricarbonsäure durch Ueberführung derselben in *Trimesinsäure* zu ermitteln; sie ist demnach als *Oxytrimesinsäure* zu bezeichnen. Zunächst wird die Tricarbonsäure durch mehrstündiges Erhitzen mit 4 Mol. Phosphorchlorid am Rückflufskühler in das Chlorid der Chlortrimesinsäure verwandelt. Man destillirt das Phosphoroxychlorid ab und destillirt den Rückstand gleichfalls aus kleinen Retorten (3). Oberhalb 360° geht das genannte Chlorid unter Verkohlung eines kleinen Theiles als hellgelbes Oel über. Man zersetzt dasselbe durch längeres Erwärmen mit reinem Wasser und gewinnt so beim Erkalten die *Chlortrimesinsäure* $C_6H_2Cl(COOH)_3 + H_2O$ in weifsen, sternförmig gruppirten starken Nadeln oder schiefwinkeligen Täfelchen. Sie ist in heifsem Wasser, Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser wenig, in Chloroform nicht löslich. Mit Eisen(-chlorid? *S.*) giebt sie eine gelbbraune Fällung. Sie schmilzt bei etwa 278° und läfst sich fast unverändert sublimiren. Besonders charakteristisch ist das *neutrale Barytsalz* $(C_9H_2ClO_6)_2Ba_3 + 7H_2O$, da es in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heifsem dagegen schwer löslich ist; eine nicht allzu verdünnte Lösung erstarrt daher beim

(1) Dieser Bericht S. 768. — (2) Hierhin gehört der Schmelzpunkt 96° des *Methyläthers* $C_6H_3(OH)(CO_2CH_3)_2$, welcher sich im Uebrigen dem Aethyläther ähnlich verhält. — (3) Unterläfst man diese Destillation, so erhält man ein wesentlich anderes Endresultat.

Kochen zu einem Brei verfilzter Nadeln. Aus demselben Grunde dient es mit Vortheil zur Reindarstellung der Säure. Das *Kalksalz* ist in kaltem und auch in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich, ebenso die meisten übrigen neutralen Salze. Von *sauren Salzen* sind das *Baryt-*, *Kalk-* und *Kupfersalz* schwer löslich, ihre Bildung mufs aber durch Erwärmen unterstützt werden. Das Kupfersalz scheidet sich in kleinen grünen Prismen aus. Behandelt man die Chlortrimesinsäure mit Zink und Säuren oder besser mit Natriumamalgam in aus der Abhandlung zu ersehender Weise, so erhält man *Trimesinsäure* mit allen von Fittig (1) beschriebenen Eigenschaften, nur lag der Schmelzpunkt des Aethyläthers etwas höher, nämlich bei 133°. 120 g Oxytrimesinsäure lieferten 100 g Chlortrimesinsäure und diese 40 g reine Trimesinsäure; die Methode empfiehlt sich daher zur Darstellung der letzteren. Höher carboxylirte Säuren aus dem Phenol zu gewinnen gelang in keiner Weise. Wie die Pikrinsäure das Endproduct der Einwirkung der Salpetersäure auf Phenol ist, so die Oxytrimesinsäure das Endproduct der Einwirkung der Kohlensäure auf Phenol. In beiden Verbindungen sind die beiden Ortho- und der Parawasserstoff substituirt, die beiden Metawasserstoffatome nicht. Ost führt noch weitere analoge Beispiele für die ausschliefsliche Bildung von Ortho- und Paraderivaten aus Phenol an.

Nach O. Jacobsen (2) gehört das *xylidinsaure Zink* zu denjenigen Salzen, welche in kaltem Wasser löslicher sind als in heifsem und zwar ist hier die Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur so auffallend, wie bei keinem anderen bekannten Salz. 100 Thl. Wasser lösen bei 0° fast 30 Thl., bei 100° nur 0,735, bei 130° fast genau 0,5 Thl. Salz. Selbst das aus der bei — 4° gesättigten Lösung bei + 4° ausgeschiedene Salz ist wasserfrei. Nahe unter — 5° gefriert die ganze Lösung. Eine graphische Darstellung der Löslichkeit ist beigegeben.

(1) JB. f. 1868, 374. — (2) Ber. 1877, 859.

C. Böttinger (1) theilte Seine (2) Untersuchung über Derivate der *Uvitinsäure* ausführlicher mit. Die Behauptung der Identität Seiner α-Oxyuvitinsäure mit der Oxyuvitinsäure von Oppenheim und Pfaff nimmt Böttinger zurück.

G. Krinos (3) hat aus Pseudocumol dargestellte *Xylidinsäure* durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in *Trimellithsäure* übergeführt. Hierdurch ist bewiesen, dafs die Trimellithsäure (wie Baeyer schon früher vermuthete) dieselbe Constitution wie das Pseudocumol (1, 2, 4) besitzt. Da Trimesinsäure (1,3,5) ist, so bleibt für Hemimellithsäure nur die Stellung (1,2,3) übrig. Neben Trimellithsäure entsteht bei obiger Reaction Isophtalsäure.

A. Arzruni (4) fand die Krystallform der *Zimmtsäure* in Uebereinstimmung mit der Beschreibung von Schabus (5). Die optische Untersuchung ergab : Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene und gegen die Verticalachse unter 58° im stumpfen Winkel β geneigt. Die Symmetrieachse ist die zweite Mittellinie und Richtung der gröfsten Lichtgeschwindigkeit, mithin die Krystalle optisch positiv. Winkel $2 H_o$ für Li-Licht = 149°48′, für Na-Licht = 159°6′, für Tl-Licht = 167°15′.

F. Binder (6) hat Seine (7) Versuche über *Zimmtsäure* fortgesetzt. Die Bromhydrozimmtsäure und Jodhydrozimmtsäure sind mit der Phenylbrompropionsäure resp. Phenyljodpropionsäure von Glaser (8) identisch, doch entspricht ihr Verhalten nicht ganz Glaser's Angaben. Die Bromhydrozimmtsäure zerfällt erst von 143° an in Bromwasserstoff und Zimmtsäure. Bei 150° im Luftstrom ist diese Zersetzung vollständig. Dieselbe Zersetzung tritt beim Kochen mit Wasser ein, der gröfsere Theil geht jedoch in Glaser's *Phenylmilchsäure* über, welche zweckmäfsig auf diesem Wege dargestellt wird. Dieselbe Zersetzung zeigt die Jodhydrozimmtsäure mit Wasser, jedoch ist hier die erstere

(1) Ann. Chem. **189**, 171. — (2) JB. f. 1876, 603. — (3) Ber. 1877, 1491. — (4) Zeitschr. Kryst. **1**, 451. — (5) Rammelsberg, krystallogr. Chem. 346. — (6) Fittig, Ber. 1877, 518. — (7) JB. f. 1876, 601. — (8) JB. f. 1867, 421.

Reaction die vorherrschende. Durch einen Ueberschufs von verdünnter kalter Sodalösung wird die Bromhydrozimmtsäure sofort unter Abscheidung von reinem *Styrol* zersetzt (1), daneben bildet sich etwas Zimmtsäure und Phenylmilchsäure; Jodhydrozimmtsäure verhält sich ebenso, nur ist die Ausbeute an Styrol hier noch gröfser (70 Proc. der theoretischen Menge). Da Phenylmilchsäure nur C_6H_5-CH_2-CH(OH)COOH und demnach Bromhydrozimmtsäure nur C_6H_5-CH_2-CHBrCOOH sein kann, so führt die erwähnte Reaction zu der ungesättigten Formel C_6H_5-CH_2-CH für das Styrol. Zimmtsäuredibromid giebt mit kohlens. Natron ein Salz, welches erst beim Erwärmen unter Abscheidung von Bromstyrol zerfällt.

Nach Th. M. Morgan (2) liefert das sog. *Carbostyrol* beim Schmelzen mit Kalihydrat kleine Mengen von Indol (3):

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}NH \\ CH{=}CH{-}CO\end{matrix}\right> + KHO = C_6H_4\left<\begin{matrix}NH \\ CH{=}CH\end{matrix}\right> + KHCO_2.$$

Er erhielt das Carbostyrol durch Behandlung von *Orthonitrozimmtsäure* mit Zinn und Salzsäure; es krystallisirt aus Alkohol in schönen grofsen Prismen und schmilzt bei 199 bis 200°. Morgan trennt die Orthonitrozimmtsäure von der Parasäure in Form ihres Aethyläthers. Leitet man in die alkoholische Lösung der Säuren Salzsäuregas, so scheidet sich nachher beim Abkühlen der Aether der Paranitrozimmtsäure fast vollständig ab, während der der Orthosäure in Lösung bleibt (4). Bei obiger Behandlung bildet sich noch eine andere Säure, welche Morgan *Orthoamidophenylglycerinsäure* nennt, von der Formel $C_6H_4\left<\begin{matrix}NH_2 \\ CH(OH).CH(OH)COOH\end{matrix}\right.$ Dieselbe krystallisirt aus heifsem Alkohol in gelben Nadeln, welche bei 218° unter partieller Zersetzung schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen

(1) Zur *Darstellung von Styrol* genügt es, gepulverte Zimmtsäure einige Tage unter Umschütteln mit rauchender HBr zu behandeln, durch Glaswolle zu filtriren, Wasser darauf zu giefsen und dann kohlens. Natron bis zur alkalischen Reaction hinzuzufügen. — (2) Chem. News **36**, 269. — (3) Chiozza, JB. f. 1852, 494. — (4) Vgl. Beilstein und Kuhlberg, JB. f. 1872, 562.

sublimiren. Sie löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, die Lösungen zeigen grüne Fluorescenz. Das *Baryum-*, *Kalium-* und *Natriumsalz* sind krystallisirbar. Die Säure scheint sich mit Salzsäure zu verbinden. Bei Schmelzen mit Kali liefert sie Ammoniak, Essigsäure und Salicylsäure.

W. H. Perkin (1) hat Seine (2) *Synthesen ungesättigter aromatischer Säuren* aus Aldehyden ausführlich mitgetheilt. *Zimmtsäure* bildet sich beim Erhitzen von *Benzaldehyd* (2 Thl.), Natriumacetat (1 Thl.) und Essigsäureanhydrid (3 Thl.) und zwar am reichlichsten bei Einhaltung der angegebenen Verhältnisse. Statt des Natriumacetats kann mit demselben Erfolge Natriumvalerat oder auch Bleiacetat angewendet werden, es ist also nur das angewendete Anhydrid für den Verlauf der Reaction entscheidend. Bei Ausführung der Reaction in zugeschmolzenen Röhren wurde die Bildung eines *sauren Cinnamates* $C_9H_7NaO_2, C_9H_8O_2$ beobachtet. *Phenylcrotonsäure* $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 . C_3H_4 . COOH$ entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat oder Natriumacetat. Dieselbe schmilzt bei 82°, ist leicht löslich in siedendem Wasser, woraus sie in feinen Nadeln krystallisirt, sowie in Alkohol, besonders heifsem, aus dem sie sich in durchsichtigen schiefen Krystallen abscheidet. Das *Baryumsalz* $(C_{10}H_9O_2)Ba + H_2O$ bildet weifse, in kaltem Wasser wenig lösliche Blättchen. *Phenylangelicasäure* $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 . C_4H_6 . COOH$ ist schon von Fittig und Bieber (3) aus Benzaldehyd und Butyrylchlorid erhalten; sie entsteht ebenfalls nach obiger Reaction unter Anwendung von Buttersäureanhydrid. Sie schmilzt nach Perkin bei 104°, ist leicht löslich in Alkohol und heifsem Ligroïn, wenig in kaltem Ligroïn und in Wasser. Das *Silbersalz* ist ein schwer löslicher weifser Niederschlag. Das ölige *Chlorid*, welches nach bekannter Methode erhalten wurde, liefert mit

(1) Chem. Soc. J. 1877, **1**, 388; Ber. 1877, 299 (Corresp.); vgl. diesen JB. S. 379. — (2) JB. f. 1875, 590. — (3) JB. f. 1869, 588.

Ammoniak das *Amid* $C_{11}H_{13}NH_2$. Dasselbe krystallisirt aus siedendem Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 128⁰, löst sich leicht in Alkohol, schwieriger in Petroleumäther, wenig in kochendem Wasser. — *Isophenylcrotonsäure* $C_{10}H_{10}O_2$ wird durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Bernsteinsäureanhydrid und Natriumsuccinat erhalten, daneben tritt Kohlensäure auf:

$$C_7H_6O + C_4H_4O_3 = C_{10}H_{10}O_2 + CO_2.$$

Sie krystallisirt aus heißem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 83 bis 84⁰, welche sich außerordentlich leicht in Alkohol lösen. Beim Erhitzen entwickelt sie erstickende Dämpfe. Das *Silbersalz* $C_{10}H_9AgO_2$ wird aus dem Natriumsalz durch Silbernitrat als voluminöser Niederschlag gefällt. Die Säure ist mit der oben beschriebenen isomer. — 2. *Säuren aus Cuminaldehyd. Cumenylacrylsäure* $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_4(C_3H_7).C_2H_2.COOH$ bildet sich beim Erhitzen von Cuminaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in zugeschmolzenen Röhren auf 175⁰. Sie krystallisirt in schönen weißen Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig, wenig in kochendem Wasser. Sie schmilzt bei 157 bis 158⁰ und zerfällt, zum Sieden erhitzt, unter Abgabe von Kohlensäure. Rauchende Salpetersäure erzeugt ein Nitroproduct. Das *Ammoniumsalz* bildet asbestähnliche, in Wasser nicht leicht lösliche Krystalle. Das *Natriumsalz* ist eine undeutlich krystallinische Masse, die sich mäßig leicht in Wasser löst. Das *Calciumsalz* $(C_{12}H_{13}O_2)_2Ca$ löst sich schwierig in Wasser und krystallisirt aus kochendem in weißen Nadeln. Auf 90 bis 100⁰ erhitzt nimmt es sehr schnell etwa 1 Atom Sauerstoff aus der Luft auf; Salzsäure fällt alsdann aus seiner Lösung eine neue, leicht zersetzbare Säure. Das *Baryumsalz* und das *Strontiumsalz* $(C_{12}H_{13}O_2)_2Sr + 2H_2O$ sind weiße, in Wasser wenig lösliche Niederschläge, das *Kupfersalz* ein schön grüner, das *Eisenoxydsalz* ein hellbrauner, das *Silbersalz* $C_{12}H_{13}O_2Ag$ ein weißer Niederschlag, welcher nach kurzer Zeit krystallinisch wird. Das *Chlorid* bildet eine krystallinische, bei ungefähr 25⁰ schmelzende Masse. Das *Amid* $C_{12}H_{13}ONH_2$ ist in Wasser fast unlöslich und krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Tafeln, welche bei 185 bis 186⁰ schmel-

zen und bei höherer Temperatur unter nur geringer Zersetzung destilliren. Natriumamalgam führt die Cumenylacrylsäure in *Hydrocumenylacrylsäure (Cumenylpropionsäure)* $C_6H_4(C_3H_7)C_2H_4$. COOH über. Sie scheidet sich auf Zusatz von Wasser zu ihrer Lösung in Eisessig in glänzenden Schuppen aus, die sich in heifsem Alkohol und Petroleumäther leicht lösen und bei 70° schmelzen. Das *Baryum-* und *Calciumsalz* sind weifse Niederschläge, die beim Reiben klebrig werden, das *Kupfersalz* ein hellblaugrüner, das *Silbersalz* $C_{12}H_{15}O_2Ag$ ein weifser Niederschlag. Wie schon erwähnt zerfällt die Cumenylacrylsäure bei gelindem Sieden in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{14}$, das *Isopropylvinylbenzol* = $C_6H_4(C_3H_7)(C_2H_3)$, welcher einen angenehmen Geruch besitzt, zwischen 195 und 200° siedet und an der Luft verharzt (1). *Cumenylcrotonsäure* $C_{13}H_{16}O_2$ = $C_6H_4(C_3H_7)C_3H_4$.COOH wird aus Cuminaldehyd, Natriumacetat und Propionsäureanhydrid erhalten. Sie krystallisirt aus Petroleumäther in schönen schiefen Prismen, schmilzt bei 90 bis 91° und löst sich leicht in Alkohol und siedendem Petroleumäther. Das *Silbersalz* $C_{13}H_{15}O_2Ag$ ist ein weifser, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag. *Cumenylangelicasäure* $C_{14}H_{18}O_2$ = $C_6H_4(C_3H_7)C_4H_6$.COOH wurde auf analoge Art mittelst Buttersäureanhydrid dargestellt (1). Sie krystallisirt aus heifsem Alkohol in farblosen, bei 123° schmelzenden Nadeln. — *3. Säuren aus Zimmtaldehyd.* Zimmtaldehyd liefert in analoger Weise mit Essigsäure-, Propionsäure- und Buttersäureanhydrid die folgenden drei Säuren. *Cinnamenylacrylsäure* $C_{11}H_{10}O_2$ = $C_6H_5(C_2H_2)C_2H_2$. COOH. Ist in Petroleumäther schwierig, in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in dünnen Tafeln. Schmelzpunkt 165 bis 166°. Das *Natriumsalz* ist amorph, in Wasser nicht sehr löslich. Seine Lösung giebt mit Calcium- und Baryumchlorid weifse Niederschläge, die aus kochendem Wasser krystallisiren, mit Magnesiumsulfat einen Niederschlag, der sich sogleich wieder löst und beim Stehen in krystallinischem Zustand absetzt; mit Bleisalzen einen weifsen, mit Kupfersalzen einen hellgrünen, mit Eisenoxydsalzen einen hellbraunen Niederschlag.

(1) Dieser JB. S. 379.

Das *Silbersalz* $C_{11}H_9O_2Ag$ schwärzt sich am Licht. Das *Chlorid* $C_{11}H_9OCl$ giebt mit Ammoniak das *Amid* $C_{11}H_9O(NH_2)$, welches aus Alkohol in benzoësäureähnlichen Nadeln krystallisirt. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam nimmt die Säure nur 2 Atome Wasserstoff auf. Die so entstehende *Hydrocinnamenylacrylsäure* $C_{11}H_{12}O_2$ ist flüssig, ihr *Silbersalz* $C_{11}H_{11}O_2Ag$ ein weifser Niederschlag. *Cinnamenylcrotonsäure* $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5(C_2H_2)C_2H_4 . COOH$ scheidet sich aus heifsem Petroleumäther, in dem sie schwer löslich ist, in schiefen durchsichtigen Prismen aus; sie schmilzt bei 157 bis 158° und löst sich leicht in Alkohol. Die Salze ähneln nach der Beschreibung denen der Cinnamenylacrylsäure. *Cinnamenylangelicasäure* $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5(C_2H_2)C_4H_6 . COOH$. Schmelzpunkt 125 bis 127°, Löslichkeit wie die der vorigen Säure. Das *Silbersalz* entspricht der Formel $C_{13}H_{13}O_2Ag$.— 4. *Säuren aus Anisaldehyd* nach derselben Methode erhalten. *Methylparoxyphenylacrylsäure* $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_4(OCH_3)_{[4]}C_2H_2 . COOH$ ist in Alkohol und heifser Essigsäure mäfsig löslich, sehr wenig in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt sie in sehr hellgelben Nadeln. Schmelzpunkt 171°. Bis zum Sieden erhitzt zerfällt sie in Kohlensäure und in fenchelartig riechendes Oel, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt (wahrscheinlich $C_6H_4(OCH_3)C_2H_3$). Das *Natriumsalz* $C_{10}H_9O_3Na$ und die Salze der alkalischen Erden sind krystallinisch, das *Silbersalz* $C_{10}H_9O_3Ag$ ist ein weifser Niederschlag. Das *Chlorid* schmilzt bei 50°, das Amid, welches sich aus Alkohol in schuppigen Krystallen abscheidet, bei 186°. Natriumamalgam führt die Säure in *Methylparoxyphenylpropionsäure* $C_{10}H_{12}O_3$ über; diese schmilzt bei 101° und wird aus kochendem Wasser in federigen Krystallen erhalten. *Methylparoxyphenylcrotonsäure* $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_4(OCH_3)_{[4]}C_2H_4 . COOH$ krystallisirt aus Alkohol in schönen durchsichtigen rechtwinkeligen Tafeln. Sie schmilzt bei 154° und zerfällt beim Sieden in Kohlensäure und wahrscheinlich Anethol. Das *Calcium-*, *Baryum-* und das *Silbersalz* $C_{11}H_{11}O_3Ag$ werden aus heifsem Wasser in kleinen Krystallen erhalten. *Methylparoxyphenylangelicasäure* $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_4(OCH_3)_{[4]}C_4H_6 . COOH$ scheidet sich aus Alkohol in

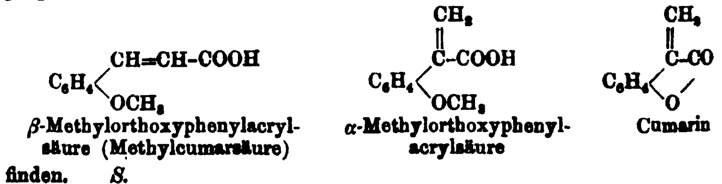
Nadeln ab, schmilzt bei 123 bis 124° und zerfällt bei höherer Temperatur wie die beiden obigen Säuren. — *5. Säuren aus Methylsalicylaldehyd*, nach derselben Methode erhalten. *β-Methylorthoxyphenylacrylsäure (Methylcumarsäure)* $C_{10}H_{10}O_3$ = $C_6H_4(OCH_3)_{[2]}C_2H_2$. COOH ist ziemlich löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen harten Prismen vom Schmelzpunkt 182 bis 183°. Das *Silbersalz* $C_{10}H_9O_3Ag$ ist ein weifser Niederschlag (1). Das *Amid* krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 191 bis 192°. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert die Säure Salicylsäure. *Methylorthoxyphenylcrotonsäure* $C_{11}H_{12}O_3$ = $C_6H_4(OCH_3)_{[2]}C_3H_4$. COOH schmilzt bei 104 bis 105° und erstarrt mit hörbarem Geräusch. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Petroleumäther, aus welchem sie beim Abkühlen der Lösung in breiten farrnkrautartig gruppirten Blättern krystallisirt. Das *Calciumsalz* ist ein krystallinischer Niederschlag, ebenso das *Baryumsalz* $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba$ (bei 100°) und das *Silbersalz* $C_{11}H_{11}O_3Ag$. *Methylorthoxyphenylangelicasäure* $C_{12}H_{14}O_3$ = $C_6H_4(OCH_3)_{[2]}C_4H_6$. COOH krystallisirt aus Alkohol in langen, bei 105° schmelzenden Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol, weniger in Petroleumäther. — *6. Säuren aus Cumarin.* Erhitzt man das Natriumderivat des Cumarins (2) mit Methyljodid etwa 3 Stunden lang auf 100°, so erhält man einen Aether von der Formel $C_{11}H_{12}O_3$ = $C_6H_4(OCH_3)C_2H_2$. COOCH$_3$, welcher bei 278 bis 280 siedet. Verseift man denselben, bevor er destillirt oder auch nur auf 150 bis 165° erhitzt wurde, so erhält man eine mit der β-Methylorthoxyphenylacrylsäure isomere Säure, welche jedoch schon bei 88 bis 89° schmilzt; dieselbe Säure, welche Perkin *α-Methylorthoxyphenylacrylsäure* nennt, wird auch erhalten, wenn man das Natriumcumarin nur mit der halben (1 At. Na äquivalenten) Menge Methyljodid auf 150° erhitzt. Nach dem Erhitzen liefert der oben erwähnte Aether dagegen die bei 182 bis 183° schmelzende β-Säure. Die α-Säure krystallisirt aus 50 procentiger Essigsäure, in der sie

(1) Betreffs der anderen Salze siehe die Tabelle weiter unten. — (2) Williamson, JB. f. 1875, 587.

mäſsig löslich ist, beim Abkühlen in schönen glänzenden Krystallen, welche beim Trocknen ihren Glanz verlieren. Das *Silbersalz* $C_{10}H_9O_3Ag$ scheidet sich aus verdünnten Lösungen krystallinisch aus. Beim Erhitzen bis zum Siedepunkt erleidet die Säure dieselbe Veränderung wie ihr Methyläther, d. h. sie geht in die β-Säure über (1). Dieselbe Umwandlung bewirken starke Agentien. So entsteht aus dem Methyläther durch Ammoniak (welches erst oberhalb 150° einwirkt) stets das Amid der β-Säure, ebenso bei der Behandlung des aus der α-Säure und Phosphorchlorid erhaltenen Chlorids mit Ammoniak. Die folgende Tabelle läſst die Unterschiede der α- und β-Säure erkennen :

	I. Methylparoxyphenylacrylsäure	II. β-Methylorthoxyphenylacrylsäure	III. α-Methylorthoxyphenylacrylsäure
Schmelzpunkt	171°	182 bis 183°	88 bis 89°
Eisenoxydsalz	Brauner Niederschlag	Blaſsbrauner Niederschlag	Blaſsbrauner Niederschlag
Kupfersalz	Blaſsblaugrüner Niederschlag	Gelblichgrüner Niederschlag, dunkler als I.	Glänz.gelbgrüner Niederschlag, dunkler als II.
1procentige Lösung des Na-Salzes giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$	weiſsen krystallinischen Niederschlag	—	—
2,5procentigeLösung des Na-Salzes giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$	„	weiſse Fällung	—
Die 2,5procentige Lösung des Natriumsalzes	scheidet beim Abkühlen eine groſse Menge Salz als atlasglänzende krystallinische Masse aus.	bleibt beim Abkühlen klar. Beim Concentriren scheidet sich das Salz in Krystallen aus.	trocknet beim Eindampfen zur gummiartigen Masse ein.

(1) Dieses Verhalten erinnert an das von Hemilian (JB. f. 1874, 596) an den Crotonsäuren beobachtete. Perkin versucht keine Erklärung des Vorganges; vielleicht läſst sich eine solche in den Formeln



β-Methylorthoxyphenylacrylsäure (Methylcumarsäure) — α-Methylorthoxyphenylacrylsäure — Cumarin

finden. *S.*

In Bezug auf Perkin's theoretische Betrachtungen über die Bildung des Cumarins aus Salicylaldehyd verweisen wir auf die Abhandlung.

Um Aufschlufs über den Vorgang der *Bildung von Cumarin aus Salicylaldehyd* zu erhalten, erhitzten F. Tiemann und H. Herzfeld (1) 3 Thl. Salicylaldehyd mit 5 Thl. Essigsäureanhydrid und 4 Thl. Natriumacetat. Aus dem Product scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein öliges Gemisch von Cumarin und einer Säure ab, welche der ätherischen Lösung des Oeles durch Natriumcarbonat entzogen wurde und die Zusammensetzung einer *Acetylorthocumarsäure* :

$$C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_4\langle{}^{CH=CH-COOH}_{OC_2H_3O}$$

besitzt. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in weifsen Nadeln, ist in kaltem Wasser wenig löslich, leicht in heifsem, in Alkohol und in Aether, schmilzt bei 146° (uncorr.) und wird durch Erwärmen mit Alkalien in Essigsäure und *Orthocumarsäure* zerlegt. Den Schmelzpunkt der letzteren fanden Sie in Uebereinstimmung mit Perkin (2) bei 207 bis 208° und denselben Schmelzpunkt zeigte nunmehr (3) auch aus Cumarin erhaltene Cumarsäure. Durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser ging sie (4) in *Hydrocumarsäure (Melilotsäure)* über. Erhitzt man die Acetylcumarsäure über ihren Schmelzpunkt, so zerfällt sie in Essigsäure und *Cumarin*.

H. Putz (5) theilte eine Untersuchung über *hippurs. Eisenoxyd* mit, deren Resultate Er wie folgt zusammenfafst. 1) Eine neutrale Lösung eines hippurs. Salzes wird sowohl durch neutrales als auch basisches Eisenchlorid ($2\,Fe_2Cl_6 . Fe_2O_3$; $Fe_2Cl_6 . Fe_2O_3$ und $Fe_2Cl_6 . 2\,Fe_2O_3$) unter Freiwerden von Hippursäure gefällt. Die Menge dieser ist um so gröfser, daher der Niederschlag um so basischer, je verdünnter die Lösung des hippurs.

(1) Ber. 1877, 283. — (2) JB. f. 1867, 436, Anm. (2). — (3) Vgl. diesen Bericht S. 614, Anm. (1). — (4) Entgegen der Angabe von Zwenger, JB. f. 1870, 714. — (5) Inauguraldissertation, München 1877.

Salzes war. Der aus concentrirten Lösungen erhaltene Niederschlag wird beim Waschen mit Wasser basischer. Concentrirte Kochsalzlösung zersetzt den Niederschlag nicht und löst ihn nur unbedeutend. In der Lösung eines hippurs. Salzes ist er völlig unlöslich. Entsteht der Niederschlag in einer mit Kochsalz nahezu gesättigten Flüssigkeit, so bleibt die Menge freiwerdender Säure relativ gleich 24 Proc. (1). Im Filtrat kann Eisen etwas vor beendigter Fällung nachgewiesen werden (um so eher, je ärmer die Flüssigkeit an Salzen war). Aehnlich verhalten sich auch *benzoës. Salze.* 2) Im frischen Harn der Herbivoren läfst sich mit Anwendung des Asbest-Tropfenfilters (2) die vorhandene Menge von Hippursäure durch neutrale Eisenchloridlösung (Fe_2Cl_6), die nach $^1/_{10}$ normal-hippurs. Kalklösung gestellt ist, *titrimetrisch bestimmen,* wenn der Harn vorerst mit Kalkmilch geklärt, neutralisirt und mit Kochsalz nahezu gesättigt wurde. Auf gleiche Weise läfst sich Benzoësäure im gefaulten Harn bestimmen. 3) Die so gewonnenen Resultate stimmen ziemlich gut mit den durch die Methode Weifsmann-Liebig (3) erhaltenen überein. Die Methode von Henneberg, Stohmann, Rautenberg (4) ergiebt den Gehalt viel zu niedrig. 4) Die Gewinnung von Hippursäure und Benzoësäure in gröfserer Menge gelingt durch Ausfällen mit Eisenchlorid, wenn der Harn vorher durch Kalkmilch von Schleim u. s. w. gereinigt und dann neutralisirt wird. Aus dem Eisensalz läfst sich die freie Säure durch Salzsäure oder Schwefelsäure abscheiden. Die rohe Hippursäure wird durch Verwandlung in das Kalksalz, Entfärben und Fällen mit Salzsäure, die rohe Benzoësäure durch Sublimation gereinigt (5).

(1) Die Zusammensetzung des so erhaltenen Niederschlages giebt Putz, Welcher die Formeln von Wreden (JB. f. 1859, 700) und E. Salkowski (JB. f. 1867, 429) verwirft, nicht an. — (2) Eine unten mit Asbest verstopfte Glasröhre, durch welche (vermittelst Aufsaugen) von Zeit zu Zeit kleine Proben der Mischung filtrirt und dann geprüft werden, ob weiterer Zusatz von Eisenchlorid noch eine Fällung bewirkt; die Proben werden zur Gesammtmenge zurückgegeben. — (3) JB. f. 1858, 686. — (4) JB. f. 1862, 627. — (5) Die Behauptung von Putz, dafs es Salkowski nicht gelungen sei, Hippursäure

W. Conrad (1) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Hippursäure* und ihre Derivate, welche keine neuen Verbindungen derselben beschreibt, sondern die vorhandenen Angaben ergänzt bezw. berichtigt. Wir beschränken uns auf die Wiedergabe der nachstehenden Schmelzpunkte :

Hippursäure	187,5°	Hippuramid	183°
Hippurs. Methyläther	80,5°	Metanitrohippursäure	162°
Hippurs. Aethyläther	60,5°	Metamidohippursäure	194°.

C. Stahlschmidt (2) hat in einem zur Familie *Polyporus* gehörenden Pilze, welcher auf der Rinde kranker oder abgestorbener Eichen wächst, eine eigenthümliche Säure in großer Menge (43,5 Proc. des trockenen Pilzes) aufgefunden, die Er *Polyporsäure* nennt. Der Pilz sitzt consolartig an den Stämmen, ist von ockergelber, im nassen Zustande braungelber Farbe und wird durch verdünntes Ammoniak tief violett gefärbt, weshalb Stahlschmidt für denselben den Namen P. purpurascens vorschlägt. Diese Färbung beruht auf der Bildung des Ammoniumsalzes der Polyporsäure. Dasselbe dient auch zur Gewinnung der Polyporsäure, indem der Pilz mit Ammoniak ausgezogen und die dunkelviolette Lösung durch Salzsäure zersetzt wird, wobei die Polyporsäure als ockerfarbener Niederschlag ausfällt. Sie wird mit Hülfe des Kaliumsalzes, welches in überschüssiger Kalilauge unlöslich ist, gereinigt. Die Polyporsäure $C_9H_7O_2$ (3) ist in Wasser vollständig unlöslich, eben so in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, sehr wenig löslich in Chloroform, Amylalkohol und kochendem 95 procentigem Alkohol. Aus letzterem krystallisirt sie in kleinen schellackfarbenen rhombischen Tafeln, welche getrocknet lebhaften Bronzeglanz zeigen. Sie schmilzt etwas über 300° und sublimirt dann unter theilweiser Zersetzung in mikroskopischen rhombischen

aus Harn durch Fällung mit Eisenchlorid darzustellen, ist irrig (siehe E. Salkowski, J. pr. Chem. [1] **102**, 331 bis 332; vgl. auch Desselben Mittheilungen in Pflüger's Archiv **2**, 354 und **16**, 306). — (1) J. pr. Chem. [2] **15**, 241. — (2) Ann. Chem. **187**, 177. — (3) Diese empirische Formel ist nur als vorläufige anzusehen.

Blättchen. Dabei entwickelt sich der Geruch von erhitztem Eichenlaube und von Bittermandelöl. Die Polyporsäure bildet wohlcharakterisirte Salze, von denen die leicht löslichen (die Alkalisalze) sich in Wasser mit der Farbe des übermangans. Kalis lösen. Sie erleiden mit Ausnahme des Ammoniumsalzes bei 200° noch keine Zersetzung. *Kaliumsalz* $C_9H_6O_2K + H_2O$; monokline, tiefpurpurfarbene Krystalle von der Combination $\infty P \infty$, ∞P, $-P$. Das Krystallwasser entweicht bei 120°. *Natriumsalz* $C_9H_6O_2Na + H_2O$; violette, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die erst bei 180° wasserfrei werden. In überschüssiger Natronlauge ist es unlöslich. *Ammoniumsalz* $C_9H_6O_2NH_4 + H_2O$; wohlausgebildete tief dunkelviolette Krystalle, welche bei längerem Liegen an der Luft das Krystallwasser und alles Ammoniak verlieren. *Baryumsalz* $(C_9H_6O_2)_2Ba + 4H_2O$; scheidet sich in pfirsichblüthfarbenen Nadeln aus gemischten, sehr verdünnten Lösungen von polypors. Kali und Chlorbaryum aus. Es verliert bei 120° 2 Mol., bei 150 bis 160° 4 Mol. H_2O. Kocht man es längere Zeit mit Wasser, so verwandelt es sich in monokline Octaëder $(C_9H_6O_2)_2Ba + 2H_2O$ von dunkelstahlblauer Farbe. *Strontiumsalz* $(C_9H_6O_2)_2Sr + 4H_2O$; wird wie das Baryumsalz erhalten, dem es gleicht. Es verliert 3 Mol. H_2O bei 120° oder bei längerem Stehen über Schwefelsäure, das vierte bei 180 bis 200°. Beim Kochen mit Wasser verändert es sich nicht. *Calciumsalz* $(C_9H_6O_2)_2Ca + 3H_2O$, wie die vorigen erhalten, bildet feine hellviolette Nadeln, die beim Kochen ohne Aenderung der Zusammensetzung in hellrothe monokline Krystalle übergehen. Es verliert bei 120° 2 Mol. H_2O, das dritte erst bei 180°. *Magnesiumsalz* $(C_9H_6O_2)_2Mg + 3H_2O$; hellviolette Nadeln von solcher Schwerlöslichkeit, daſs das polypors. Ammoniak zur Trennung der Magnesia von den Alkalien benutzt werden kann. Beim Trocknen (bei 150°) wird es grau. Das *Silbersalz* $C_9H_6O_2Ag$ ist in Wasser ganz unlöslich und im Aeuſsern von der freien Säure nicht zu unterscheiden. Die übrigen Metallsalze sind amorphe unlösliche Niederschläge von verschiedener Färbung. Der *Methyläther* $C_9H_6O_2 . CH_3$, aus dem Silbersalz mit Methyljodid dargestellt, krystallisirt aus kochendem 95 procentigem

Alkohol beim Erkalten in gelbrothen Nadeln, bei langsamem Verdunsten seiner warmen Lösung in prachtvollen, feurig morgenrothen, monoklinen Krystallen mit purpurviolettem Reflex. Er schmilzt bei 187° (uncorr.). Der analog erhaltene *Aethyläther* $C_9H_6O_2C_2H_5$ krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln oder hochorangerothen Prismen und schmilzt bei 134°. *Acetpolyporsäure* $C_9H_6O_2 . C_2H_3O$ entsteht beim Erhitzen der Polyporsäure mit Essigsäureanhydrid auf 150 bis 170° und bildet hochgelbe, bei 205° schmelzende Nadeln, die sich schwer in Alkohol, Aether und Eisessig, leicht jedoch in einem Gemisch von (2 Thl.) Eisessig und (1 Thl.) Alkohol lösen (?). — Bei der Einwirkung von Salpetersäure liefert die Polyporsäure eine in Alkohol lösliche Verbindung, mit chlors. Kali und Salzsäure mehrere chlorhaltige Körper. Mit concentrirter Kalilauge längere Zeit gekocht entwickelt sie Bittermandelölgeruch. Ihre alkalische Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt, an der Luft wird die Lösung wieder roth. Beim Erhitzen von polypors. Kali mit Zinkstaub wurde Benzol erhalten.

F. Wreden (1) berichtete ausführlicher über den Kohlenwasserstoff C_8H_{14}, welcher bei gemäfsigter Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (2) oder auch Chlorwasserstoffsäure auf *Camphersäure* entsteht. Die Oxydationsproducte desselben sind Essigsäure, Isophtalsäure und etwas Terephtalsäure. Wreden sieht ihn demnach, wie auch nach der Bildung von Trinitroisoxylol beim Behandeln mit Salpetersäure (3), als *Tetrahydroisoxylol* an und in Folge dessen die Camphersäure oder vielmehr deren inactive Modificationen (weil diese sich vor der Zersetzung der Camphersäure durch die Jod- oder Chlorwasserstoffsäure bilden (4)) als Tetrahydroisoxyloldicarbonsäure.

J. de Montgolfier (5) theilte Näheres über die aus Camphernatrium durch freien Sauerstoff entstehende *Camphinsäure* (6) mit. Bei grofsem Ueberschufs von Luft bildet sich

(1) Ann. Chem. 187, 168. — (2) JB. f. 1871, 642. — (3) JB. f. 1872, 367. — (4) Das zunächst entstehende Product ist Mesocamphersäure. — (5) Compt. rend. 85, 961. — (6) JB. f. 1876, 608.

hauptsächlich Camphersäure. Bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat geht die Camphinsäure zunächst in *Oxycamphinsäure* $C_{10}H_{16}O_3$ über, einem farblosen Syrup, welcher bei weiterer Oxydation Camphersäure, etwas Essigsäure und eine andere krystallisirte Säure liefert. Unter anderen Bedingungen entsteht aus der Camphinsäure eine krystallisirbare Säure von der Formel $C_9H_{16}O_2$, welche Montgolfier *Phoronsäure* nennt.

J. Piccard (1) theilte eine Untersuchung des *Cantharidins* mit. Dasselbe mufs nach der von F. Krafft im Schwefeldampfe ausgeführten Dampfdichtebestimmung die verdoppelte Formel $C_{10}H_{12}O_4$ erhalten. Entgegen den Angaben neuerer Lehrbücher erweicht das Cantharidin bei 210° und ist bei 218° vollständig flüssig. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird es in die isomere *Cantharsäure* $C_{10}H_{12}O_4$ übergeführt, welche eine starke einbasische Säure ist. Am besten erhitzt man das Cantharidin mit der Säure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° und zwar je nach der Concentration (1,9 bis 1,7 spec. Gewicht) drei bis acht Stunden lang, jedoch mit der Vorsicht, dafs etwas Cantharidin unangegriffen bleibt. Bezüglich der Reinigung der Cantharsäure sei auf das Original verwiesen. Sie krystallisirt bei der Abscheidung aus ihren Salzen durch Mineralsäuren in hübschen Nadeln aus, welche sich in etwa 12 Thl. kochenden, 120 Thl. siedenden Wassers, aufserordentlich leicht in Alkohol, schwer in Aether und nicht in Benzol lösen. Sie schmilzt ohne Zersetzung bei 278° (corr.), zersetzt sich aber bei höherer Temperatur unter Verflüchtigung einer aromatischen Flüssigkeit. Die *Salze der Alkalien* sind sehr leicht löslich und entsprechen der Formel $C_{10}H_{11}MeO_4$, das *Barytsalz* ist ebenfalls löslich. Das *Bleisalz* $(C_{10}H_{11}O_4)_2Pb$ entsteht in Form langer Nadeln beim Erkalten gemischter heifser Lösungen von canthars. Ammon und essigs. Blei. Es enthält Krystallwasser, welches zum Theil schon an trockener Luft, vollständig bei 120° entweicht.

(1) Ber. 1877, 1504.

M. Stumpf (1) berichtete über die *isomeren Oxynaphtoësäuren*, welche durch Schmelzen der Kaliumsalze der Sulfonaphtoësäuren (2) mit Kalihydrat entstehen. Die Umwandlung erfolgt leicht und glatt und schon bei niedriger Temperatur. In Bezug auf die *α-Oxynaphtoësäure* fand Er die Angaben Battershall's (3) durchaus bestätigt. Beim Erhitzen mit Kalk liefert sie α-Naphtol. *β-Oxynaphtoësäure* $C_{10}H_6<^{OH}_{COOH}$ ist in siedendem Wasser leicht, in kaltem wenig, in Alkohol leicht löslich. Aus heifsem Wasser krystallisirt sie in feinen Nadeln, aus Alkohol in weifsen Drusen. Sie schmilzt nicht ohne Zersetzung bei 245 bis 247°. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid in der Kälte keine Reaction, in der Wärme einen braunrothen Niederschlag. Durch Erhitzen mit Kalk entsteht β-Naphtol. *γ-Oxynaphtoësäure* $C_{10}H_6<^{OH}_{COOH}$ ist ebenfalls in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem leichter, in Alkohol sehr leicht löslich. Aus der heifsen wässerigen Lösung krystallisirt sie in kleinen verästelten Nadeln. Sie schmilzt bei 186 bis 187° ohne Zersetzung und giebt mit Eisenchlorid einen chocoladefarbenen Niederschlag. Beim Erhitzen mit Kalk destillirt β-Naphtol. — *Oxyisonaphtoësäure* wurde ebenfalls schon von Battershall beschrieben. Stumpf beobachtete als Schmelzp. 210 bis 211°. Aus Alkohol krystallisirte sie in Büscheln glänzender Nadeln. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen schmutzig-rothen Niederschlag, der beim Kochen fast schwarz wird. Bei der Destillation mit Kalk liefert sie α-Naphtol. Die folgende Tabelle umfafst die bis jetzt bekannten sechs Oxynaphtoësäuren :

(1) Ann. Chem. 188, 1. — (2) Dieser Bericht : Sulfosäuren. — (3) JB. f. 1873, 641.

Säuren	Schmelzpunkt	Stellung		Krystallisation aus		Niederschlag mit Eisenchlorid
		OH	COOH	Wasser	Alkohol	
α-Oxynaphtoësäure	234 bis 237°	α	α	Nadeln	—	schmutzig violett
β-Oxynaphtoësäure	245 „ 247°	β	α	Nadeln	Drusen	rothbraun (in der Wärme)
γ-Oxynaphtoësäure	186 „ 187°	β	α	Nadeln	—	chocoladefarben
α-Carbonaphtolsäure (1)	185 „ 186°	α	?	Nadeln	Nadeln	nur intensiv blaue Färbung
α-Oxyisonaphtoësäure	210 „ 211°	α	β	Nadeln	Nadeln	schmutzig carminfarben
β-Carbonaphtolsäure (1)	?	β	?	?	?	tintenartig violettschwarz.

Ad. Claus und Poppe (2) fanden, daſs man auch aus ganz unreinem, erdigem, fast schwarzem Honigstein reine *Mellithsäure* darstellen könne, indem man den ammoniakalischen Auszug zur Trockne verdampft und den Rückstand einige Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Die Ammoniaksalze der Humussäuren werden dabei zersetzt und unlöslich, so daſs man mit kochendem Wasser nunmehr eine fast farblose Lösung an melliths. Ammoniak erhält. Sowohl beim Eindampfen neutraler melliths. Salze als beim Erhitzen von Mellithsäure mit Chlormetallen entstehen saure melliths. Salze. Mit ammoniakalischer Magnesialösung geben nicht zu verdünnte Lösungen von Mellithsäure einen schweren krystallinischen Niederschlag von $(NH_4)_2Mg_2C_{12}O_{12} + 15 H_2O$, welcher beim Krystallisiren aus heiſsem Wasser groſse glasglänzende Prismen liefert. Ebenso wird ein schön krystallisirendes Magnesia-Kalidoppelsalz erhalten. Zinkäthyl wirkt auf Mellithsäure in anderer Weise ein als auf Oxalsäure. Phosphorchlorid erzeugt damit das *Mellith-*

(1) Schaeffer, JB. f. 1869, 488. — (2) Ber. 1877, 559.

säurehexachlorid neben vielen Nebenproducten, von denen es durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden kann. Es krystallisirt aus Aether und Benzol sehr leicht in harten glasglänzenden Prismen, die bei 290° schmelzen und bei etwa 240° in Blättchen sublimiren. Poppe stellte ferner ein *Oxychlorid* von der Formel $C_{12}O_8Cl_2$ dar.

A. Arzruni (1) beschreibt die Krystallform der *Nitrophenylbenzoësäure* als klinorhombisch. Combination : m = (110) ∞P, c (001) 0P, p = (111) −P und b (010) ∞P∞. Tafelförmig nach b. Winkel m : b = 63°31′, m : c = 68°13′, p : c = 37°49′. Achsenverhältniſs a : b : c = 0,5478 : 1 : 0,3727; β = 65°30,5′. Auf der Fläche b ist eine der Auslöschungsrichtungen unter 42° gegen die Basis c im stumpfen Winkel β geneigt.

R. Struve (2) erhielt durch stark oxydirende Substanzen aus dem Dinitrophenanthrenchinon (3) *Dinitrodiphensäure* $[C_{12}H_6(NO_2)_2(COOH)_2 + H_2O]$. Dieselbe bildet eine in kaltem Wasser und Aether wenig, leichter in heiſsem Wasser, sehr leicht in Alkohol lösliche Substanz, deren Salze beim Erhitzen verpuffen. Das *Baryumsalz* $(C_{14}H_6N_2O_8Ba + 6 H_2O)$ krystallisirt sehr schön in langen Prismen aus Wasser beim langsamen Verdunsten; das Silbersalz ist ein weiſses Pulver. Durch reducirende Mittel erhält man aus der Nitrosäure eine *Diamidodiphensäure* $[C_{12}H_6(NH_2)_2(COOH)_2]$, ein in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliches Pulver vom Schmelzpunkt 250 bis 251°. Ihre Zusammensetzung wurde aus dem *Silbersalz* berechnet. Beim Erhitzen der salzsauren Verbindung dieser Amidosäure mit Natronkalk läſst sich ein Destillat gewinnen, woraus durch Behandeln mit Wasser weiſse Krystalle von *Diamidodiphenyl* (Schmelzpunkt 155 bis 157°) entstehen, welche wahrscheinlich ein Isomeres des Benzidins repräsentiren.

P. Friedländer (4) hat eine Beobachtung von H. Caro,

(1) Zeitschr. Kryst. **1**, 624. — (2) Ber. 1877, 75. — (3) JB. f. 1873, 511. — (4) Ber. 1877, 126, 534.

wonach bei anhaltendem Kochen von *Phenanthrenchinon* mit Alkalilauge neben Diphenyl (1) eine wohl charakterisirte Säure entsteht, weiter verfolgt. Diese Säure, die *Diphenylenglycolsäure*, fällt beim Ansäuern mehr oder minder gefärbt aus und wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser leicht rein erhalten. Sie bildet dann glänzende weifse Blättchen von der Formel $C_{14}H_{10}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$, welche bei 80° wasserfrei werden und bei 162° schmelzen. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, leicht in heifsem, sowie in Holzgeist, Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Wärme (die geschmolzene Substanz schon in der Kälte) mit intensiv blauer Farbe. Die *Alkalisalze* sind in Wasser äufserst leicht löslich, schwerer die der alkalischen Erden, welche durch Kochen der freien Säure mit $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ u. s. w. erhalten werden. Das *Kalksalz* $(C_{14}H_9O_3)_2Ca + 2H_2O$ bildet farblose Krystalle. Die Salze der schweren Metalle sind in Wasser unlösliche Niederschläge. Der *Aethyläther* $C_{14}H_9O_3C_2H_5$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen harten Prismen vom Schmelzpunkt 92°. Erhitzt man die Diphenylenglycolsäure über ihren Schmelzpunkt, so geht sie unter Verlust von Kohlensäure und Wasser in einen harzartigen Körper über, welcher zum gröfsten Theile aus dem *Fluorenäther* $(C_{13}H_9)_2O$ von Barbier (2) besteht. Denselben Körper erhält man durch Ausfällen der blauen schwefelsauren Lösung mit Wasser :

$$2\,\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C(OH)CO_2H = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}O\text{-}CH\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix} + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Erhitzt man diphenylenglycolsaures Natron auf 120° oder besser dessen wässerige Lösung mit Natronlauge auf 160°, so bildet sich *Fluorenalkohol* (2) neben Kohlensäure :

$$\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C(OH)CO_2H = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH(OH) + CO_2.$$

Derselbe ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in

(1) Gräbe, JB. f. 1873, 512. — (2) JB. f. 1875, 415.

heifsem, aus welchem er in feinen verfilzten Nadeln krystallisirt (dieselben Formen erhält man durch Sublimation), leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Bei der Oxydation der Diphenylenglycolsäure entsteht *Diphenylenketon* :

$$\begin{array}{l}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{array}\!\!>C(OH)CO_2H + O = \begin{array}{l}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{array}\!\!>CO + CO_2 + H_2O.$$

Erhitzt man Diphenylenglycolsäure mit Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und amorphem Phosphor auf 140°, so geht sie in *Diphenylenessigsäure (Fluorencarbonsäure)* $C_{14}H_{10}O_2$ über :

$$\begin{array}{l}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{array}\!\!>C(OH)CO_2H + 2\,HJ = \begin{array}{l}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{array}\!\!>CHCO_2H + H_2O + J_2.$$

Dieselbe ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Benzol, Aether und Alkohol, aus dem sie in kleinen undeutlichen Krystallen erhalten wurde. Sie schmilzt unter vorhergehendem Erweichen zwischen 220 und 222°. Das *Silbersalz* $C_{14}H_9O_2Ag$ ist ein weifser, leicht zersetzlicher Körper. Der *Aethyläther* bildet kleine harte, bei 165° schmelzende Krystalle. Beim Erhitzen für sich oder mit Natronkalk zerfällt die Säure in Kohlensäure und *Fluoren*. *Dibromdiphenylenglycolsäure* $C_{14}H_8Br_2O_3$ wird aus der Diphenylenglycolsäure erhalten durch Suspendiren in Wasser und Eintragen von Brom. Sie ist in Wasser fast unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, aus dem sie in kleinen verworrenen, bei etwa 225° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Ihr *Aethyläther* krystallisirt aus Aether in kleinen glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 150 bis 151°. Bei der Oxydation liefert sie *Dibromdiphenylenketon* und Kohlensäure.

W. Klobukowski (1) ist es nunmehr gelungen, die Formel $C_{14}H_2(C_2H_3O)_6O_8$ für die von Ihm (2) erhaltene *Acetylrufigallussäure* dadurch zu beweisen, dafs Er die Verbindung in einem beständig von Wasserstoff durchströmten Apparat durch Kochen

(1) Ber. 1877, 880. — (2) JB. f. 1876, 614.

mit Kalilauge zersetzte, die regenerirte Rufigallussäure mit Salzsäure ausfällte und ihr Gewicht bestimmte. Dieselbe Zusammensetzung zeigt auch ein nach Schiff's Vorschrift dargestelltes Präparat. Durch Kochen mit überschüssigem Monochloracetylchlorid wird in der Rufigallussäure nur *ein* Wasserstoffatom durch Chloracetyl ersetzt. Die so erhaltene Verbindung $C_{14}H_7(C_2H_2ClO)O_8$ ist in Wasser, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich, in Eisessig, aus welchem sie in mikroskopischen gelbbraunen Nadeln krystallisirt, schwer löslich. In concentrirter Kalilauge löst sie sich mit indigoblauer, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe. — Erhitzt man Rufigallussäure mit überschüssigem Methyljodid, Kali, Wasser und etwas Methylalkohol 3 bis 4 Stunden lang auf 120 bis 130°, so geht sie in eine rothe Masse über, aus welcher man durch Krystallisiren aus Essigäther goldglänzende Blättchen oder lanzettförmige Nadeln erhält. Ihre Zusammensetzung ist die einer *Tetramethylrufigallussäure* $C_{18}H_{16}O_8 = C_{14}H_4(CH_3)_4O_8$. Dieselbe ist in Aether unlöslich, schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in Essigäther und Eisessig. Von concentrirter Alkalilauge wird sie beim Kochen schwer mit rother Farbe, von concentrirter Schwefelsäure leicht mit carmoisinrother Farbe gelöst; aus der letzteren Lösung fällt Wasser gelbe Flocken. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 220°. Mit Aethyljodid wird auf gleiche Weise *Teträthylrufigallussäure* $C_{14}H_4(C_2H_5)_4O_8$ erhalten, welche aus kochendem Alkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, in rubinrothen Nadeln krystallisirt. In Aether ist sie schwer löslich, leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigäther und heifsem Eisessig. Gegen Alkalien und concentrirte Schwefelsäure verhält sie sich wie die Tetramethylrufigallussäure. Sie schmilzt etwas über 180°. Bei weiterer Digestion mit Aethyljodid und Kali geht sie in *Hexäthylrufigallussäure* $C_{14}H_2(C_2H_5)_6O_8$ über, orangegelbe Nadeln, die sich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, heifsem Eisessig und heifsem verdünnten Alkohol lösen und bei etwa 140° schmelzen. In Alkalien ist sie unlöslich, in Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe löslich. — Vorstehendes Verhalten bestätigt die

von Klobukowski und Nölting (1) abgeänderte Jaffé'sche Formel der Rufigallussäure. — *Protocatechusäure* gab mit Schwefelsäure nur kleine Mengen eines in Wasser unlöslichen schwarzbraunen Körpers; ein Gemisch aus Gallussäure und Salicylsäure, wie erstere allein, Rufigallussäure (2).

C. Seuberlich (3) erhielt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Gallus- und Benzoësäure ein Isomeres des Purpurins, das *Anthragallol* $C_{14}H_8O_5$. 1 Thl. Gallussäure und 2 Thl. Benzoësäure werden mit 20 Thl. concentrirter Schwefelsäure acht Stunden bei allmählich bis auf 125° steigender Temperatur erwärmt. Beim Eingiefsen der abgekühlten Masse in Wasser fällt das Anthragallol in lederfarbenen Flocken aus, welche zuerst wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann so lange mit schwach angesäuertem kochendem Alkohol erschöpft werden, als sich aus den Filtraten beim Erkalten noch Krystalle ausscheiden. Diese werden dann noch ein- bis zweimal aus essigsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so bis gegen 40 Proc. der theoretischen Ausbeute. Statt dessen kann man auch 1 Thl. Pyrogallol und 2 Thl. Phtalsäure mit 50 Thl. Schwefelsäure allmählich auf 160° erwärmen, wobei verschiedene Färbungen auftreten. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Flocken mehrmals mit Wasser ausgekocht, dann mit Aether extrahirt, welcher das Anthragallol aufnimmt. Auf diesem Wege der Darstellung, welcher das Anthragallol als ein trihydroxylirtes Anthrachinon charakterisirt, wurden etwas über 30 Proc. der theoretischen Menge gewonnen. Das Anthragallol löst sich in Alkohol, Aether und Eisessig mit braungelber Farbe, in Wasser, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur äufserst wenig. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit caramelartiger Farbe und Wasser fällt es wieder unverändert aus. Kalt gesättigte Alaunlösung löst es in der Siedehitze mit dunkelbrauner Farbe, beim Erkalten scheidet sich ein Theil in

(1) JB. f. 1875, 602. — (2) Vgl. den folgenden Artikel. — (3) Ber. 1877, 38.

Verbindung mit Thonerde als dunkelbrauner Niederschlag aus. Reine Kali- und Natronlauge lösen das Anthragallol mit schön grüner Farbe, welche bei Luftzutritt bald in eine gelbbraune übergeht. Bei Abschlufs der Luft wird es selbst durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. Concentrirtes kaltes wässeriges Ammoniak löst es mit schmutzig grünlichbrauner Farbe, die bald, besonders beim Erhitzen, in Blau übergeht; Säuren fällen aus dieser Lösung dunkelbraune Flocken, welche aus Alkohol krystallisirt fast schwarze, metallisch glänzende Nadeln geben. Das Anthragallol sublimirt bei 290° in schön orangefarbenen Nadeln; bei noch höherer Temperatur schmilzt es unter geringer Zersetzung. Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischer Bleiacetatlösung einen dunkelviolettbraunen Niederschlag. Bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht *Triacetylanthragallol* $C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$, welches aus Anhydrid enthaltender Essigsäure in hellgelben, zwischen 171 und 175° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Dasselbe wird von kalter, sehr verdünnter Kalilauge nicht gelöst, in der Hitze leicht verseift. Beim Kochen mit nur schwach wasserhaltiger Essigsäure geht es in minder acetylirte Producte über, die gleichfalls in Nadeln krystallisiren, eine dunklere Farbe besitzen und sich in verdünnter Kalilauge mit rother, beim Kochen grüner Farbe lösen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure unter bestimmten Bedingungen liefert das Anthragallol *Phtalsäure*; Natriumamalgam scheint es in Alizarin überzuführen, womit die Constitutionsformel festgestellt wäre.

H. Tanisch (1) hat durch Einwirkung von Toluol und Zinkstaub auf Phenylbromessigsäure die der Diphenylessigsäure (2) homologe *Tolylphenylessigsäure* $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\text{-}C_6H_4\end{matrix}\right\}CH\,.\,CO_2H$ erhalten. Es bildet sich hierbei vorwiegend die Para-, untergeordnet die Orthosäure. Die p-Tolylphenylessigsäure schmilzt bei 115° und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur. In kal-

(1) Ber. 1877, 996. — (2) Symons und Zincke, JB. f. 1873, 636.

tem Wasser ist sie sehr wenig, etwas leichter in heifsem löslich, leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, weniger leicht in Petroleumäther. Aus heifsem Wasser scheidet sie sich in kleinen Tröpfchen ab, die später zu dünnen gezackten Blättchen erstarren; aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff kann sie in schönen, fast rechtwinkeligen Tafeln erhalten werden. Die Salze zeigen meistens geringes Krystallisationsbestreben, zur Reinigung der Säure kann nur das Calciumsalz dienen. Die löslichen Salze werden durch Kohlensäure partiell zersetzt. Das *Kaliumsalz* krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung in monoklinen Tafeln mit $4\,H_2O$, das *Natriumsalz* in leicht löslichen, verwitternden Nadeln mit $6\,H_2O$. Das *Baryumsalz* bildet eine harzige Masse. Das *Calciumsalz* ist in kaltem und heifsem Wasser schwer löslich; aus heifsem verdünntem Alkohol krystallisirt es in feinen Nadeln mit $2\,H_2O$. Die folgenden Salze werden durch Fällung aus dem Ammonsalz erhalten. Das *Bleisalz* krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Das *Kupfersalz* und *Zinksalz* sind in Alkohol, leichter noch in Aetheralkohol löslich und scheiden sich daraus in allmählich erstarrenden Tropfen aus. Der *Methyläther* wurde als Oel, der *Aethyläther* in tafelförmigen, bei 34° schmelzenden Krystallen erhalten. Das *Amid* schmilzt bei 151° und krystallisirt aus Alkohol in feinen, zu Warzen vereinigten Nadeln. Bei der Oxydation liefert die Säure zuerst p-Tolylphenylketon, dann p-Benzoylbenzoësäure. — Die isomere o-*Tolylphenylessigsäure* konnte nicht isolirt werden, wurde aber dadurch nachgewiesen, dafs die aus den Mutterlaugen des obigen Calciumsalzes abgeschiedene Säure bei der Oxydation neben p- auch o-Benzoylbenzoësäure lieferte.

F. R. Japp und G. Schultz (1) haben *Phenanthrencarbonsäure* $C_{14}H_9(COOH)$ dargestellt, indem Sie phenanthrenmonosulfosaures Calcium mit Blutlaugensalz destillirten und das erhaltene Nitril mit Kali kochten. Die Säure ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig und

(1) Ber. 1877, 1661.

schmilzt bei 260°. Sie sublimirt unter theilweiser Verkohlung und Bildung von Phenanthren in grofsen, baumförmig verzweigten Nadeln. Die *Alkalisalze* sind leicht löslich. Das in heifsem Wasser leicht lösliche *Baryumsalz* $(C_{14}H_9.COO)_2Ba + 2H_2O$ krystallisirt beim Erkalten in büschelförmig gruppirten Nadeln. Bei der Destillation der Säure mit Natronkalk entsteht Phenanthren, bei der Oxydation mit Chromsäure *Phenanthrenchinon-carbonsäure* $C_{14}H_7O_2(COOH)$, eine Substanz von der Farbe des Phenanthrenchinons, von diesem durch ihre Löslichkeit in kalter Sodalösung, von Phenanthrencarbonsäure durch die Löslichkeit in saurem schwefligs. Natron zu unterscheiden. Sie schmilzt noch nicht bei 315°.

Cannizzaro und Valenti (1) erhielten durch Erwärmen von *Santonsäure* mit Phosphorchlorür ein aus der ätherischen Lösung krystallisirendes, bei 160 bis 161° schmelzendes *Santonsäurechlorid* $C_{15}H_{19}O_3Cl$, welches mit Wasser wieder Santonsäure und mit Alkohol Santonsäureäther liefert. Dieselbe Verbindung (jedoch vom Schmelzpunkt 170 bis 171°) erhielt Valenti durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Santonsäure. *Santonsäurebromid* und *-jodid* stellten Cannizzaro und Carmelutto vermittelst Phosphorbromür und -jodür dar.

V. Merz und W. Weith (2) theilten die von L. Sesemann (3) ausgeführte Untersuchung der *Mono-* und *Dibenzylessigsäure* genauer mit. Es ist daraus nur die Formel des *Calciumdibenzylacetats* $(C_{16}H_{15}O_2)_2Ca + H_2O$ nachzutragen, welches, ebenso wie die anderen beschriebenen Salze, aus dem Ammoniumsalze durch Wechselzersetzung als dichter weifser Niederschlag erhalten wird. Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert die Dibenzylessigsäure *Dibenzylmethan* als farbloses über 300° siedendes Oel, welches bei —20° noch nicht erstarrt. Die Bildung der Benzylessigsäuren mufs nach den inzwischen gemachten Erfahrungen anders als früher gedeutet werden.

(1) Ber. 1877, 295 (Corresp.). — (2) Ber. 1877, 758. — (3) JB. f. 1873, 637.

E. Paternò und A. Oglialoro (1) erhielten durch Ausziehen der *Lecanora atra* mit siedendem Aether zwei Säuren, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Chloroform getrennt wurden. Die schwerer lösliche, welche Sie *Atranorsäure* nennen, scheidet sich aus ihrer Lösung in siedendem Chloroform in kleinen farblosen durchsichtigen Prismen, oder als weißes, sehr feines krystallinisches Pulver von der Formel $C_{19}H_{18}O_8$ aus. Sie ist in kaltem Aether und Alkohol sehr wenig löslich, etwas mehr in Benzol und kochendem Alkohol, ziemlich löslich in heißem, wenig in kaltem Chloroform. Sie schmilzt bei 190° und kann bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt werden, während sie bei plötzlichem verkohlt. Sie löst sich in Alkalien in der Kälte mit strohgelber Farbe und wird durch Säuren wieder unverändert ausgefällt; beim Kochen jedoch wird die alkalische Lösung braun. Mit Chlornatron giebt sie eine gelbe Lösung, welche nach einigen Augenblicken roth wird und sich dann entfärbt. Wasser, welches mit der Säure gekocht war, wird durch Eisenoxydsalze rothbraun gefärbt. Beim Kochen mit Alkohol und Anilin giebt die Atranorsäure eine in gelben Nädelchen krystallisirende Verbindung, welche bei 156° schmilzt; beim Erhitzen mit Alkohol auf 150° lange, in siedendem Alkohol sehr lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 115°. — Die zweite Säure glich in jeder Hinsicht, mit Ausnahme des Schmelzpunktes (175°), der *Usninsäure* (2).

O. Hesse (3) vertheidigt Seine (4) Formel der *Carbonusninsäure* $C_{19}H_{16}O_8$ gegen zum Theil vermeintliche (5) Angriffe von Paternò (6) und H. Salkowski. Er hat die Säure auf's Neue aus Usnea barbata (von bolivianischen Calisayarinden)

(1) Gazz. chim. ital. 1877, 189. — (2) Paternò, JB. f. 1875, 612. Beide Säuren gaben u. a. bei der trockenen Destillation ein Product, welchem durch siedendes Wasser ein Körper von den Reactionen des *Betaorcins* entzogen wurde. — (3) Ber. 1877, 1324. — (4) JB. f. 1866, 661. — (5) Ich habe diese Formel *bisher* nicht bezweifelt, bin allerdings nach den jetzt von Hesse mitgetheilten Analysen des Kalisalzes, welche zu ihrer Bestätigung dienen sollen, dazu geneigt. *S.* — (6) JB. f. 1875, 612, Anm. (2).

dargestellt und stellt für dieselbe die obige Formel, für ihr *Kalisalz* die Formel $C_{19}H_{15}O_8K + H_2O$ resp. $C_{19}H_{15}O_8K + 3\,H_2O$ auf. Das erstere wird durch Krystallisiren aus 93 procentigem Weingeist in gelben glatten Prismen, das letztere aus verdünntem Weingeist in schönen blafsgelben Blättern erhalten. In der alkoholischen Mutterlauge der Carbonusninsäure ist noch eine andere Säure, die *Usnetinsäure* $C_9H_{10}O_8$ enthalten und wird daraus durch Zusatz von Wasser gefällt. Sie schmilzt bei 172° und zersetzt sich bei höherer Temperatur ohne Bildung eines Sublimats. Sie ist schwer in Chloroform, nicht in Ligroïn, leicht in Aether und in Alkohol löslich, aus welchem sie in flachen weifsen Prismen krystallisirt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Ihre Lösung in Kalilauge färbt sich bald violettroth. Die basische Lösung giebt mit wenig unterchlorigsaurem Natron keine Färbung. Die neueren Angaben (1) über den für die Formel $C_{18}H_{18}O_7$ zu geringen Wasserstoffgehalt der Usninsäure glaubt Hesse durch Verunreinigungen erklären zu dürfen. — Auch Seine *Cladoninsäure* (2) erhält Er aufrecht.

N. Zinin (3) ist bei einer neuen Untersuchung der *Amarsäure* (4) zu von den früheren etwas abweichenden Resultaten gekommen. Zur Darstellung diente reines Benzamaron, welches aus einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und bei 140 bis 142° siedenden Steinkohlentheeröls umkrystallisirt war. Dasselbe (nicht über 50 g auf einmal) wurde mit $^1/_4$ seines Gewichtes Natronhydrat in alkoholischer Lösung eine Stunde am Rückflufskühler gekocht. Die so erhaltene Säure hat nach völliger Reinigung die Formel $C_{46}H_{42}O_6$. Sie krystallisirt aus Alkohol mit 2 Mol. Wasser, verliert diese bei 100° und geht bei 140 bis 150° unter Aufschäumen in das *Anhydrid* $C_{46}H_{38}O_4$ über, eine farblose harzartige Masse, welche erst weit unter 100° fest wird. Uebergiefst man die noch halb flüssige Masse mit

(1) JB. f. 1875, 612, Anm. (3) und H. Salkowski S. 610. — (2) JB. f. 1861, 705 und f. 1870, 871. — (3) Petersb. Acad. Bull. 24, 146; Ber. 1877, 1735 (Corresp.). — (4) JB. f. 1870, 586.

Alkohol, so löst sie sich beim Mischen; alsbald erfüllt sich jedoch die Lösung mit nadelartigen Krystallen des Anhydrids. Hierbei steigt die Temperatur bei Anwendung von wenig Alkohol bis zu dessen Siedepunkt. Das krystallisirte Anhydrid schmilzt bei 140,5° und destillirt in kleinen Quantitäten (etwa 3 g) ohne Zersetzung und unter Rückführung in den harzigen Zustand. Das *Kaliumsalz* entspricht, über Schwefelsäure getrocknet, der Formel $C_{46}H_{40}K_2O_6$. Das *Natriumsalz* $C_{46}H_{40}Na_2O_6 + 4H_2O$ krystallisirt aus Aether entweder in mikroskopischen, zu Flocken vereinigten Nadeln, oder in ziemlich dicken hexagonalen (rhombischen) Tafeln, welche sehr leicht, selbst im trockenen Zustande, in die Nadeln übergehen. Das *Baryumsalz* krystallisirt aus einer kochenden Mischung von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser (von der es 201 Thl. zur Lösung erfordert) in durchsichtigen, zu Drusen vereinigten rhombischen Tafeln (oder Rhomboëdern), welche an der Luft undurchsichtig werden und dann der Formel $C_{46}H_{40}BaO_6 + 2H_2O$ entsprechen. Die 2 Mol. H_2O gehen bei 150° fort und bei 190° ein weiteres Mol. Aus wässeriger Lösung krystallisirt es nicht deutlich. Das *Calciumsalz* $C_{46}H_{40}CaO_6 + 2H_2O$ ist ein amorpher Niederschlag, ebenso das *Silbersalz* $C_{46}H_{40}Ag_2O_6$. — Schmilzt man amarsaures Alkali oder Amarsäureanhydrid mit Kalihydrat (im letzteren Falle ungefähr gleiche Gewichtsmengen), so wird es nach der Gleichung :

$$C_{46}H_{36}O_4 + 4\,KHO = 2\,C_{16}H_{15}KO_2 + 2\,C_7H_5KO_2 + H_2 \text{ (1)}$$

in *Pyroamarsäure* und *Benzoësäure* zerlegt. Die Hitze mufs allmählich, zuletzt bis 220° gesteigert werden. Bei 250° oder plötzlichem Erhitzen auf 200° entstehen ölige, nach Benzol und Benzophenon riechende Nebenproducte. Die *Pyroamarsäure* $C_{16}H_{16}O_2$ ist leicht in Aether löslich und krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung in grofsen dicken rhombischen Platten oder Prismen. Eben so leicht wird sie von kaltem, noch leichter von siedendem Alkohol aufgenommen, krystallisirt aber daraus

(1) Der Wasserstoff wurde quantitativ bestimmt.

schlecht. Die Löslichkeit in Wasser, auch in kochendem, ist sehr gering. Wässerige Alkalien lösen sie leicht. Die Pyroamarsäure schmilzt bei 94°, destillirt in kleinen Mengen unzersetzt und entwickelt bei 200° nach Perubalsam und Pilzen riechende Dämpfe. Sie schmeckt ebenso wie ihre Salze sehr bitter. Die *Alkalisalze* krystallisiren schlecht; die ammoniakalische Lösung hinterläfst beim Eindampfen die freie Säure, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet setzt sie faserige und schuppenartige Krusten an. Eine nicht zu verdünnte Lösung des *Ammoniaksalzes* giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium eine Trübung, die beim Erwärmen verschwindet, mit Silbernitrat einen geronnenen Niederschlag des *Silbersalzes* $C_{16}H_{15}AgO_2$. — *Homologe der Amarsäure* entstehen, wenn man Natronhydrat in Methyl-, Isobutyl- oder Amylalkohol gelöst auf Benzamaron einwirken läfst. Von diesen eignet sich nur die *Isobutylamarsäure* $C_{50}H_{50}O_6$ zu genauerer Untersuchung. Diese ist in Wasser fast unlöslich; sie löst sich in 14 Thl. siedenden Alkohols und krystallisirt daraus in rhombischen Tafeln. In Aether ist sie noch löslicher. Sie schmilzt bei 175 bis 179° unter Entweichen von Wasserdampf und Bildung des *Anhydrids* $C_{50}H_{46}O_4$, welches eine harzartige, allmählich porcellanartig werdende Masse darstellt. Dasselbe löst sich sehr leicht in Aether, scheidet sich aber sogleich in Krystallen aus, die sich nun auch in kochendem Aether nicht mehr so leicht lösen. Aus Alkohol krystallisirt das Anhydrid in vierseitigen Prismen, in Wasser ist es unlöslich. Es schmilzt bei 137° und destillirt in kleinen Quantitäten (5 g) unzersetzt. In den Alkalien löst es sich unter Bildung isobutylamarsaurer Salze. Die Alkalisalze krystallisiren schlecht. Ihre Lösungen, selbst sehr verdünnte, gestehen beim Erkalten zu einer Gelatine; sie werden selbst beim Kochen durch freies Alkali oder Alkalisalze ausgefällt als ein Oel oder als feste Masse, je nach der Quantität des Fällungsmittels. Das *Baryumsalz* $C_{50}H_{48}BaO_6 + 2H_2O$ krystallisirt aus heifsem verdünntem Alkohol in mikroskopischen Nadeln. Das *Silbersalz* $C_{50}H_{46}Ag_2O_5$ ist ein amorpher Niederschlag. Die Säure sowie ihre Salze schmecken sehr bitter. Beim Erhitzen mit Alkalien zersetzt sich

die Isobutylamarsäure wie die Amarsäure unter Bildung einer Säure $C_{18}H_{20}O_2$. Dieselbe schmilzt bei 172° und destillirt in geringen Mengen ohne Veränderung. Sie löst sich in 6 Thl. siedenden Alkohols und krystallisirt daraus in schiefen rhombischen Prismen. In Aether ist sie leicht, in Wasser fast nicht löslich. Die concentrirten Lösungen ihrer *Alkalisalze* geben mit Chlorbaryum und Chlorcalcium flockige Niederschläge, mit Silbernitrat einen käsigen Niederschlag von der Formel $C_{18}H_{19}AgO_2$. — Nach Vorstehendem kann man die Pyroamarsäure als *Benzyläthylbenzoësäure* und ihr Homologes *Benzylisobutylbenzoësäure* ansehen. Dem *Amarsäureanhydrid* giebt Zinin die Formel :

$$\begin{array}{l} C_6H_3(C_7H_7,\ C_2H_5)\text{-}C\text{-}C_6H_4\text{-}CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad |\!\!>O \qquad >O. \\ C_6H_4(C_7H_7,\ C_2H_5)\text{-}C\text{-}C_6H_4\text{-}CO \end{array}$$

Sulfosäuren der Fettreihe.

P. Claesson (1) machte einige Angaben über die *Aethylsulfinsäure*, welche Er (2) durch Einwirkung von trockener Luft auf Natriummercaptid erhielt. Das Natriumsalz ist zerfliefslich, in Wasser aufserordentlich leicht löslich und krystallisirt nur sehr undeutlich. Aus absolutem Alkohol, in welchem es auch ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt es wasserfrei in kleinen, zu schuppigen Massen vereinigten Nadeln. Die wässerige Lösung wird bei längerem Stehen durch Bildung eines Oeles (Einfach-Schwefeläthyl ?) trübe. Die Salze sowohl wie die freie Säure geben beim Erwärmen mit Salpetersäure *Aethylsulfonsäure*, *Aethylsulfon* und Schwefelsäure. Mit Chloressigäther zersetzt sich eine alkoholische Lösung von äthylsulfinsaurem Natrium unter Abscheidung von Kochsalz und Bildung von *Aethylsulfonessigäther*, welcher nach Verdampfung des Alkohols auf Zusatz von Wasser als farbloses, nicht destillirbares Oel niederfällt :

(1) J. pr. Chem. [2] 15, 222. — (2) Dieser Bericht S. 519.

$C_2H_5SO.ONa + ClCH_2.CO.O.C_2H_5 = NaCl + C_2H_5.SO_2.CH_2.CO.O.C_2H_5$.
Durch Verseifung dieses Aethers entstehen Salze der Säure, welche auch durch Oxydation der Aethylsulfacetsäure $C_2H_5.S.CH_2.COOH$ gewonnen wird. Wird eine Lösung von äthylsulfinsaurem Natrium oder Zink mit Brom versetzt, so wird dieses sogleich entfärbt und das *Bromid der Aethylsulfonsäure* $C_2H_5SO_2Br$ scheidet sich als farbloses Oel aus. Dasselbe riecht stark, an Senföl erinnernd; von warmem Wasser wird es nur sehr unbedeutend, von Barythydrat leicht zersetzt. Mit Zinn und Salzsäure behandelt liefert es reichlich Mercaptan.

C. Pauly (1) constatirte, daſs die von Schiller und Otto (2) aufgefundene Methode zur Darstellung aromatischer *Sulfinsäuren* (Behandlung der Sulfonchloride mit Zinkstaub) auch in der Fettreihe anwendbar sei. Er stellte auf diesem Wege Aethylsulfinsäure und Isobutylsulfinsäure dar. Das *äthylsulfinsaure* Zink $(C_2H_5SO_2)_2Zn + H_2O$ besaſs alle Eigenschaften des von Wischin (3) beschriebenen Salzes. *Isobutylsulfonsäure* wurde durch Oxydation des Isobutylmercaptans mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 dargestellt und durch Einwirkung von PCl_5 auf deren Kaliumsalz *Isobutylsulfonchlorid* $C_4H_9SO_2Cl$. Dieses ist farblos, ziemlich dünnflüssig, von durchdringendem Geruch und in kleinen Mengen bei 189 bis 191° (uncorr.) destillirbar. Es ist schwerer als Wasser und wird in der Kälte nicht dadurch zersetzt. Mit Zinkstaub liefert es *isobutylsulfinsaures Zink* $(C_4H_9SO_2)_2Zn$; ziemlich groſse weiſse perlmutterglänzende Blättchen, in kaltem Wasser und Weingeist wenig, in heiſsem reichlich löslich. Aus Weingeist krystallisirt es wasserfrei, aus Wasser anscheinend mit Krystallwasser. Schon weit unter 100° schmilzt es unter Zersetzung. Das *isobutylsulfinsaure Natrium* krystallisirt schwierig in dünnen, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Blättchen. Aehnlich verhält sich das *Baryumsalz*. Die freie *Isobutylsulfinsäure* bildet einen schwach gelblichen, stark

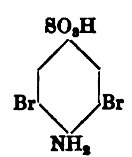
(1) Ber. 1877, 941. — (2) JB. f. 1876, 625. — (3) JB. f. 1866, 496.

sauren, in Wasser leicht löslichen Syrup, welcher Lackmuspapier bleicht.

Aromatische Sulfosäuren.

H. Hübner (1) berichtet über Versuche, durch welche die *Ersetzung der Diazogruppe* durch die *Sulfogruppe* bezweckt und erreicht wurde. Wiesinger und Vollbrecht erhielten durch Behandlung von Metadiazoïmidobenzoësäure mit alkoholischer schwefliger Säure *Metasulfobenzoësäure*.. In gleicher Weise wurde *Parasulfobenzoësäure* erhalten.

H. Limpricht (2) hat gefunden, dafs sich in vielen *Sulfosäuren* die Gruppe SO_3H durch Erhitzen mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure auf höhere Temperatur durch *Wasserstoff* ersetzen läfst. Die erforderliche Concentration der Säure, Temperatur und Dauer des Erhitzens sind je nach der Natur der Sulfosäure verschieden. Bis jetzt wurden in dieser Weise zerlegt *Para-*, *Meta-* und *Orthodibromsulfobenzolsäure*, zwei *Tribromsulfobenzolsäuren*, eine *Tetrabromsulfobenzolsäure* uud eine *Nitrotribromsulfobenzolsäure*, während zwei andere Nitrotribromsulfobenzolsäuren weniger glatt und unter Entwicklung rother Dämpfe zerfielen. Die *Dibromamidosulfobenzolsäure*



wird schon durch Wasser bei 150° zersetzt, unter Bildung von Schwefelsäure, Mono- und Tribromanilin (Schmelzpunkt 119°) und zweier isomeren Dibromaniline (Schmelzpunkt 70 und 84°). In anderer Weise verläuft dagegen die Zersetzung der *Tribromamidosulfobenzolsäure*

(1) Ber. 1877, 1715. — (2) Ber. 1877, 315, 1538.

$$SO_3H$$
Br Br
NH_2,
Br

es werden nämlich bei von 100 bis 250° gesteigerter Erhitzung mit Wasser nach und nach alle drei *Bromatome* durch Wasserstoff ersetzt.

A. Michael und A. Adair (1) fanden eine allgemeine Reaction zur *Darstellung von Sulfonen* in der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid bei höherer Temperatur auf ein Gemisch einer aromatischen Sulfosäure und eines aromatischen Kohlenwasserstoffs (2). Sie haben auf diese Art bereits Benzolsulfosäure mit Toluol und Naphtalin, Paratoluolsulfosäure und β-Naphtalinsulfosäure mit Benzol in Wechselwirkung zersetzt. Aus Benzolsulfosäure und Naphtalin entstehen gleichzeitig zwei isomere Sulfone, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in einem Gemisch von Alkohol und Aether getrennt wurden. Das hierin schwerer lösliche *α-Naphtylphenylsulfon* krystallisirt aus Alkohol in rhomboëdrischen, bei 99,5 bis 100,5° schmelzenden, radial gruppirten Krystallen. Es löst sich nur wenig in kaltem Alkohol oder Aether, sehr leicht in heifsem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig; in Wasser ist es unlöslich. Das *β-Naphtylphenylsulfon*, wahrscheinlich identisch mit der von Chrustschoff (3) dargestellten Verbindung, bildet lange, bei 115 bis 116° (uncorr.) schmelzende Nadeln vom Glanze des Naphtalins, während die α-Verbindung glanzlos ist. Die β-Verbindung ist bedeutend voluminöser als die α-Verbindung, mit der sie in den Löslichkeitsverhältnissen übereinstimmt (?). Dasselbe (β-)Sulfon wird aus β-Naphtalinsulfosäure und Benzol erhalten. Es ergeben sich aus dieser Identität wichtige und naheliegende Schlüsse auf die Valenz des Schwefels in der Sulfongruppe, auf welche schon Chrustschoff (a. a. O.) hindeutete.

(1) Ber. 1877, 583; vgl. diesen JB. S. 559. — (2) Vgl. die analoge Synthese von Ketonen nach Kollarits und Merz, JB. f. 1872, 466; f. 1873, 482. — (3) JB. f. 1874, 674.

Ad. Claus und Graeff (1) fanden, dafs *α-Nitronaphtalinsulfosäure* (2) bei der Behandlung mit Natriumamalgam sowohl in alkalischer als in saurer Lösung unter Reduction der Nitrogruppe in Naphtylamin und Schwefelsäure zerfällt. Die isomeren *Nitrobenzolsulfosäuren* werden dagegen durch die berechnete Menge Natriumamalgam leicht in Azoverbindungen verwandelt, ohne dafs eine Spur Anilin oder Schwefelsäure entsteht.

H. Limpricht (3) zeigt, dafs die von Griefs (4) vertretene Auffassung der *Diazoverbindungen*, wonach z. B. die salpetersaure Diazobenzoësäure als $C_6H_3\langle^{N_2}_{COOH}$, NO_3H erscheint, mindestens für die *Diazoverbindungen der Sulfobenzolsäuren* nicht zulässig ist. Denn, wie Beckurts (5) zeigte, entsteht aus Amidotetrabromsulfobenzolsäure durch salpetrige Säure eine Diazoverbindung, welcher nur die Formel $C_6Br_4\langle^{N=N}_{SO_3}\rangle$ gegeben werden kann, da der Benzolkern keinen vertretbaren Wasserstoff mehr enthält. Mit der Auffassung der Diazobenzolsulfosäuren als $C_6H_4\langle^{N=N}_{SO_3}\rangle$ steht auch in Einklang, dafs sie (wie Limpricht durch Versuche in der Meta- und Parareihe fand) nicht fähig sind, mit Säuren Verbindungen einzugehen. Der Einwand, welcher gegen diese Formel aus Versuchen von Heinzelmann hergeleitet werden könnte, nach denen auch die *neutralen* Salze der Amidodisulfobenzolsäuren Diazoverbindungen geben (denen man dann die Formel $C_6H_3\langle^{N_2}_{(SO_3Me)_2}$ geben müfste), wird durch neuere Versuche von Heinzelmann (6) seiner thatsächlichen Grundlage beraubt.

Wird nach C. Pauly und R. Otto (7) eine alkoholische Lösung von *Benzoldisulfoxyd* mit Zinkstaub erwärmt, so findet

(1) Ber. 1877, 1303. — (2) JB. f. 1875, 648. — (3) Ber. 1877, 1534. — (4) JB. f. 1876, 714 ff. — (5) Daselbst, 649. — (6) Dieser Bericht : Metadisulfobenzolsäure. — (7) Ber. 1877, 2181.

rasch und glatt Zerlegung statt in *benzolsulfinsaures Zink* und *Zinkmercaptid* :

$$2\,C_{12}H_{10}S_2O_2 + 2\,Zn = (C_6H_5SO_2)_2Zn + (C_6H_5S)_2Zn.$$

Völlig analog wird das *Paratoluoldisulfoxyd* zersetzt. Hiernach sind die Disulfoxyde als ätherartige Verbindungen von Thiosulfonsäuren(1) anzusehen: $C_6H_5SO_2$-S-C_6H_5 und $C_7H_7SO_2$-S-C_7H_7. Die Zerlegung der Disulfoxyde durch Alkalien (2) findet nun ihre Erklärung in den Gleichungen :

$$C_6H_5.SO_2.S.C_6H_5 + H_2O = C_6H_5.SO_2.OH + C_6H_5.SH$$

und

$$C_6H_5.SO_2.S.C_6H_5 + C_6H_5.SH = C_6H_5.SO.OH + (C_6H_5)_2S_2.$$

Dafs letztere Reaction möglich ist, geht daraus hervor, dafs beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Benzoldisulfoxyd und Zinkphenylmercaptid sich sofort benzolsulfinsaures Zn und Benzoldisulfid bilden :

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\Zn\end{matrix}\right\}S_2 = \left.\begin{matrix}(C_6H_5SO_2)_2\\Zn\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2. —$$

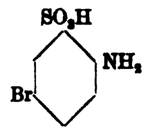
Die früher (2) erwähnte freiwillige Zersetzung von *Benzolsulfinsäure* in Benzolsulfonsäure und Benzoldisulfoxyd wird durch Gegenwart von Salzsäure beschleunigt, dagegen durch Gegenwart von Wasser verzögert, resp. (durch gröfsere Mengen Wasser) verhindert.

A. Bahlmann (3) hat Seine Untersuchungen über *Orthoderivate der Sulfobenzolsäure* im Zusammenhang veröffentlicht. Zur Gewinnung der *Orthoamidosulfobenzolsäure* ist die Reindarstellung der Orthonitrosulfobenzolsäure nicht erforderlich. Die Mutterlaugen des metanitrosulfobenzolsauren Calciums (4) werden zur Entfernung des Calciums mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, dann filtrirt und zur Entfernung der Salpetersäure eingedampft. Der Rückstand wird in Ammoniak gelöst, mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Schwefelammonium verdampft und

(1) Vgl. Schiller und Otto, JB. f. 1876, 627. — (2) Daselbst, 657. — (3) Ann. Chem. 186, 307; Ber. 1877, 317. — (4) Vgl. Limpricht und Berndsen, JB. f. 1875, 630 (hier als α-Salz bezeichnet).

überschüssige Salzsäure zugesetzt, wodurch ein Gemenge der drei Amidosulfosäuren ausfällt. Dieses wird in heifser wässeriger Lösung mit Thierkohle entfärbt und die Lösung an einem warmen Orte mehrere Tage stehen gelassen. Die Ortho- und Parasäure setzen sich in grofsen Krystallen ab, die Metasäure in feinen Nadeln, welche durch Schlämmen mit kaltem Wasser von jenen getrennt werden. Die beiden ersteren werden in der Weise getrennt, dafs man sie auf 100° erwärmt und die dann entwässerte und zu Pulver zerfallene Parasäure absiebt. Die auf dem Siebe zurückbleibende Orthosäure ist nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser rein. Bahlmann fand ihre Löslichkeit entsprechend 1,310 g in 100 g Lösung bei 11°. Das *Kaliumsalz* $C_6H_4(NH_2)SO_3K + 0,5 H_2O$ bildet grofse farblose, gut ausgebildete Prismen, sehr leicht in Wasser löslich. Das *Silbersalz* $C_6H_4(NH_2)SO_3Ag$ stellt feine spröde bräunliche Nadeln dar, leicht in heifsem, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich. Die Lösung färbt sich beim Erwärmen schnell dunkelroth. — Bahlmann untersuchte ferner die aus vorstehender Säure durch Einwirkung von Brom entstehende *Monobromorthoamidosulfobenzolsäure* (1) insbesondere auf ihre Structur. Man reinigt dieselbe von beigemischter Amidosulfosäure durch Anrühren mit 60 bis 70° warmem Wasser, Abgiefsen von der ungelöst gebliebenen Amidosulfosäure und Abfiltriren der auf circa 30° abgekühlten Lösung von der ausgeschiedenen Bromamidosäure. Diese wird abgeprefst und so oft aus Wasser umkrystallisirt, bis die Lösung sich nicht mehr roth färbt. Sie krystallisirt mit 1 Mol. H_2O und verkohlt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. 100 g der wässerigen Lösung enthielten bei 15° 0,463 g trockene Säure. Durch Erhitzen der entsprechenden Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure wurde *Paradibromsulfobenzolsäure* (2) erhalten, wodurch die Structurformel

(1) Limpricht, JB. f. 1876, 650. — (2) Bahlmann erhielt das Kaliumsalz derselben mit 1 Mol., das Baryumsalz mit 1, 2 und 3 Mol. Wasser.



für die Bromorthoamidosulfosäure festgestellt ist. Sie ist somit identisch mit der Metabromamidosulfosäure von Thomas (1). — Betreffs der Darstellung der *Orthobromsulfobenzolsäure* (2) bemerkt Bahlmann, dafs die Ausbeute eine viel bessere ist, wenn man zur Zersetzung der Orthodiazosulfobenzolsäure statt der Bromwasserstoffsäure vom Siedepunkt 126^0 (bei deren Anwendung viel Phenolsulfosäure entsteht) bei 0^0 gesättigte Säure verwendet und zwar unter einem Ueberdruck von 300 mm Quecksilber. Durch Erwärmen dieser Säure mit Salpetersäure entstehen zwei *Nitrobromsulfobenzolsäuren*, die eine jedoch nur in geringer Menge. Sie werden vermittelst der Baryumsalze getrennt, von denen das eine in Nadeln, das andere in Blättchen krystallisirt. Die Säure des nadelförmigen Baryumsalzes bildet grofse flache gelbliche Säulen von der Formel $C_6H_3(NO_2)BrSO_3H + 2H_2O$, sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Sie verlieren bei 130 bis 135^0 das Krystallwasser unter Schmelzung. Das *Ammonium-*, *Kalium-* und *Natriumsalz* bilden feine weifse, leicht lösliche wasserfreie Nadeln. *Baryumsalz* $[C_6H_3(NO_2)BrSO_3]_2Ba + 5H_2O$; lange weifse seideglänzende Nadeln, leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser löslich (100 g Lösung enthielten bei 16^0 0,527 g trockenes Salz. *Calciumsalz* $[C_6H_3(NO_2)BrSO_3]_2Ca + 4H_2O$; glänzende weifse, sehr leicht lösliche Nadeln. *Zinksalz* $[C_6H_3(NO_2)BrSO_3]_2Zn + 7H_2O$; leicht lösliche, gut ausgebildete Säulen. *Bleisalz* $[C_6H_3(NO_2)BrSO_3]_2Pb + 5H_2O$; feine, leicht lösliche Nadeln. *Silbersalz* $C_6H_3(NO_2)BrSO_3Ag$; ziemlich schwer lösliche gelbe Nadeln, die sich am Lichte dunkler färben. *Chlorid*; grofse rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 92^0. *Amid*; weifse glänzende Nadeln, ziemlich leicht in heifsem, schwer in kaltem

(1) Dieser Bericht S. 824. — (2) Bahlmann, JB. f. 1876, 683.

Wasser löslich. Schmelzpunkt 205°. — Die durch Behandlung der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure entstehende *Amidobromsulfobenzolsäure* krystallisirt aus concentrirter Lösung in feinen weifsen Nadeln von der Formel $C_6H_3(NH_2)BrSO_3H$, leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem (100 g Lösung enthielten bei 18° 1,131 g), nicht in Weingeist nnd Aether. Aus verdünnteren Lösungen setzen sich allmählich gut ausgebildete Krystalle (Rhomboëder?) mit 2 Mol. H_2O ab, welche leicht verwittern. *Barymsalz* $[C_6H_3(NH_2)BrSO_3]_2Ba + 2H_2O$; strahlig-krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Die Lösung färbt sich beim Eindampfen tief roth. Das *Bleisalz* bildet eine braune, sehr leicht lösliche, undeutlich krystallinische Masse, das *Silbersalz* $C_6H_3(NH_2)BrSO_3Ag$ braune, aus kleinen Nadeln bestehende Warzen. Beim Erhitzen dieser Amidosäure mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 130° entsteht Metamidosulfobenzolsäure und bei der Behandlung ihrer Diazoverbindung (mikroskopischer, explosiver Nadeln) mit Bromwasserstoffsäure Paradibromsulfobenzolsäure. Beide Reactionen beweisen die Structurformeln

SO_3H / Br / NO_2 (Benzolring) SO_3H / Br / NH_2 (Benzolring)

für die beschriebene Nitro- und Amidosäure. — Die zweite, vorhin erwähnte *Nitrobromsulfobenzolsäure* entsteht in sehr geringer Menge. Das *Kaliumsalz* $C_6H_3(NO_2)BrSO_3K$ bildet weifse perlmutterglänzende, leicht lösliche Blättchen, das *Baryumsalz* $[C_6H_3(NO_2)BrSO_3)_2Ba$ eben solche, aber schwer lösliche Blättchen (100 g Lösung enthielten bei 8° 0,156 g). Das *Chlorid* krystallisirt aus Aether in wasserhellen Säulen oder rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 97°; das *Amid* bildet mikroskopische, sehr schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 215°. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man eine *Amidobromsulfobenzolsäure* $C_6H_3(NH_2)BrSO_3H$ in gelblichen, gut ausgebildeten Säulen, schwer in kaltem, viel leichter in heifsem Wasser löslich. 100 g Lösung enthielten bei 8° 0,737 g Säure. Sie ver-

kohlt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Das *Baryumsalz* $[C_6H_3(NH_2)BrSO_3]_2Ba + ?H_2O$ bildet undeutliche kleine Warzen, leicht löslich in Wasser und Weingeist. — Die Beobachtung, dafs das *Chlorid der Orthobromsulfobenzolsäure* nicht flüssig ist (1), sondern bei 51° schmilzt (2), veranlafste Bahlmann, auch die Chloride der Orthochlor- und Orthojodsulfobenzolsäure zu prüfen. Die *Orthochlorsulfobenzolsäure* wurde aus der entsprechenden Diazoverbindung durch Zersetzung mit bei 0° gesättigter Salzsäure dargestellt und durch Abscheidung aus dem mehrfach umkrystallisirten Amid gereinigt. Das *Chlorid* dieser Säure krystallisirt aus Aether in farblosen Säulen vom Schmelzpunkte 28,5°. Das *Amid* schmolz bei 188°. Auf analogem Wege wurde die *Orthojodsulfobenzolsäure* erhalten. Das *Kaliumsalz* derselben $C_6H_4JSO_3K + H_2O$ bildet gut ausgebildete (klinorhombische ?), ziemlich schwer lösliche Krystalle; das *Baryumsalz* $(C_6H_4JSO_3)_2Ba$ kleine weifse Nadeln, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich. Das *Chlorid* krystallisirt aus Aether in wasserhellen, bei 51° schmelzenden Säulen. Das *Amid* stellt weifse, in Wasser sehr schwer lösliche Blättchen dar, vom Schmelzpunkt 170°. Man hat demnach folgende Tabelle der Schmelzpunkte :

	Chlorid	Amid
Orthonitrosulfobenzolsäure	67°	188°
Orthochlorsulfobenzolsäure	28,5°	188°
Orthobromsulfobenzolsäure	51°	186°
Orthojodsulfobenzolsäure	51°	170°.

A. Thomas (3) hat Seine (4) Untersuchung über *Metabromsulfobenzolsäure* detaillirter mitgetheilt.

W. Lenz (5) theilte aus einer angefangenen Untersuchung über Parahalogenbenzolsulfosäuren Nachstehendes über die *Parajodbenzolsulfosäure* (6) mit. Dieselbe wurde durch Zersetzung der aus Sulfanilsäure erhaltenen Diazoverbindung mit Jodwasser-

(1) Limpricht, JB. f. 1876, 629. — (2) Bahlmann, daselbst, 633. — (3) Ann. Chem. **186**, 123. — (4) JB. f. 1876, 635. — (5) Ber. 1877, 1135. — (6) Vgl. Körner und Paternò, JB. f. 1872, 587.

stoffsäure erhalten und krystallisirte in Nadeln, die sich leicht in Wasser, Alkohol und (wasserhaltigem) Aether lösten. Die nicht zu verdünnte wässerige Lösung giebt mit Chlorbaryum und Bleiacetat Niederschläge. Die untersuchten Salze sind sämmtlich wasserfrei. Das *Kaliumsalz* bildet kleine, leicht lösliche Nadeln, das *Ammoniumsalz* mikroskopische Nadeln, die sich mäfsig leicht in kaltem, leicht in heifsem Wasser lösen. Das *Calciumsalz*, rhombische, oft sechseckige mikroskopische Tafeln, ist leicht löslich. Das *Baryumsalz*, mikroskopische, schwach (? *S.*) rhombische Täfelchen, und das *Bleisalz*, mikroskopische gestreckte, schwach rhombische Platten, sind nur in heifsem Wasser leicht löslich. Das *Chlorid* krystallisirt aus Aether in dicken länglichen Tafeln vom Schmelzpunkt 86 bis 87°. Das *Amid* ist ein farbloses Pulver, das aus zarten mikroskopischen rhombischen Blättchen besteht; es schmilzt bei 183° und löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser, zumal kaltem. — Die Paradiazobenzolsulfosäure bildet auch eine Verbindung mit Fluorwasserstoff, durch deren Zersetzung *Fluorbenzolsulfosäure* entsteht. Die Derivate der letzteren sind alle leicht löslich, mit Ausnahme des *Amids* $C_6H_4FlSO_2NH_2$.

Aus einer ausführlichen Mittheilung von C. Goslich (1) über die *Dibromsulfobenzolsäure*, welche durch Einwirkung von Brom auf bromsulfobenzolsaures Silber entsteht, sind zu dem früheren Berichte (2) nur einige Löslichkeitsbestimmungen nachzutragen. 100 g Lösung enthalten an trockenem Salz :

	Dibromsulfobenzolsäure	Nitrodibromsulfobenzolsäure
Baryumsalz	bei 11° : 0,282 g (3)	bei 7° : 0,83 g
Bleisalz	bei 7° : 0,257 g	bei 5° : 0,60 g.

H. Borns (4) berichtete eingehend über die früher von Ihm und Mundelius (5) beschriebene, zuerst von Williams und Wölz (6) dargestellte *Paradibromsulfobenzolsäure*. Auch H. Lim-

(1) Ann. Chem. **196**, 148. — (2) JB. f. 1876, 631. — (3) Limpricht (in der S. 826 angeführten Abhandlung) fand für dasselbe Salz bei 10,5° : 0,381 g. — (4) Ann. Chem. **187**, 350. — (5) JB. 1876, 634. — (6) JB. f. 1871, 663.

pricht (1) hat dieselbe Säure in der ausführlichen Mittheilung über Seine im vorigen Bericht S. 630 besprochene Untersuchung genauer beschrieben und dieselbe Säure ist noch von mehreren anderen Forschern in weiter unten anzuführenden Abhandlungen erwähnt worden. In allen diesen Beschreibungen finden sich verschiedene Abweichungen, auf welche im Folgenden Rücksicht genommen werden soll; wogegen diejenigen Angaben, welche die der früheren Berichte lediglich bestätigen, unberücksichtigt bleiben. Borns bereitet die Säure durch 8- bis 14 tägiges Erwärmen von Paradibrombenzol mit etwa dem doppelten Volum rauchender Schwefelsäure auf höchstens 100°. Dann wird die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich das unveränderte Dibrombenzol ausscheidet, filtrirt, mit Kalk gesättigt und die Lösung nach Abscheidung des meisten Gypses mit Chlorbaryum gefällt. Aus dem durch Umkrystallisiren gereinigten Baryumsalz wird die Säure durch Schwefelsäure abgeschieden. Am reinsten erhält man sie aus dem Chlorid; so dargestellt bildet sie wasserhelle, nicht verwitternde (nicht zerfliefsliche, Limpricht) Säulen. Limpricht und jetzt auch Borns bestätigen den Wassergehalt von 3 Mol.; zwei davon entweichen bei 100°, das dritte bei 130° (Borns). Die entwässerte Säure schmilzt bei 128° (Borns), 124° (Limpricht). Im Folgenden stellen wir einige Angaben über die Salze der Paradibromsulfobenzolsäure einander gegenüber :

Borns.	Limpricht.
Baryumsalz (2).	
$(C_6H_3Br_2SO_3)_2Ba + H_2O$. Perlmutterglänzende schöne rautenförmige	$(C_6H_3Br_2SO_3)_2Ba + H_2O$. Aus concentrirteren Lösungen. Perlmut-

(1) Ann. Chem. **166**, 134. — (2) Dieses Salz krystallisirt, wie Borns hervorhebt, mit sehr verschiedenem Wassergehalt. Er erhielt es noch aus der durch Zersetzung der Diazobromsulfobenzolsäure (siehe weiter unten) mit Bromwasserstoff dargestellten Säure mit *5 Mol.* H_2O in lichtbraunen Prismen und in langen weifsen, zu Halbkugeln vereinigten Nadeln, die verwitterten und beim Trocknen zu weifsem Pulver zerfielen. *7 Mol.* H_2O wurden (wie Borns anführt) von Limpricht in einem Salze gefunden, welches sich bei langem

Borns.

Blättchen, die an der Luft nicht verwittern. Erst bei 140° wasserfrei.

$(C_6H_3Br_2SO_3)_2Ba + 2\,H_2O$. Zarte, concentrisch gruppirte Nadeln. Löslichkeit (1) bei 15° 1,002.

Limpricht.

terglänzende Blättchen. Löslichkeit (1) bei 16° 1,040.

$(C_6H_3Br_2SO_3)_2Ba + 1{,}5\,H_2O$. Aus sehr verdünnten Lösungen. Feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die an der Luft 0,5 Mol. Wasser verlieren. Löslichkeit bei 16° 1,384.

Kaliumsalz.

(Borns) $C_6H_3Br_2SO_3K + H_2O$. Bei langsamer Krystallisation lange flache Säulen, sonst feine Nadeln, leicht löslich, an der Luft langsam verwitternd, in höherer Temperatur zu Pulver zerfallend.

(Limpricht) $C_6H_3Br_2SO_3K + H_2O$. Aus dem Barymsalz mit 1 Mol. H_2O. Gut ausgebildete kleine rhombische Säulen mit schiefer Endfläche. Löslichkeit bei 21° 4,336.

$C_6H_3Br_2SO_3K + H_2O$. Aus dem Barymsalz mit 1,5 Mol. H_2O. Kleine derbe Krystalle. Löslichkeit bei 20° 5,776.

Calciumsalz.

(Borns) $(C_6H_3Br_2SO_3)_2Ca + 10\,H_2O$. Aus concentrirter Lösung sehr lange spitze Nadeln, aus verdünnter Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. An der Luft verwittern die Krystalle rasch.

(Limpricht) $(C_6H_3Br_2SO_3)_2Ca + 4\,H_2O$. Leicht lösliche, seideglänzende, concentrisch vereinigte feine Nadeln. Löslichkeit bei 22° 5,571.

Bleisalz.

(Borns) $(C_6H_3Br_2SO_3)_2Pb + 3\,H_2O$. Schwach gelbliche, zu Drusen vereinigte Blättchen, die bei langem Liegen an der Luft etwas verwittern. In Wasser sind sie ziemlich schwer

(Limpricht) $(C_6H_3Br_2SO_3)_2Pb + 3\,H_2O$. Aus mäfsig concentrirter Lösung: ziemlich grofse, durchsichtige rhombische Tafeln; Löslichkeit bei 21° 2,286. Aus stärker concentrirter Lösung: feine

Stehen einer verdünnten Lösung gebildet hatte. Es stellte grofse wasserhelle rhombische Säulen dar, die aus flachen Blättern zusammengesetzt erschienen, sehr spröde waren und bei der Berührung leicht senkrecht zur Längsachse zerbrachen. Vgl. ferner Bahlmann, diesen Bericht S. 820 und Thomas in der S. 824 angeführten Abhandlung. — (1) Diese Zahlen bedeuten die in 100 g Lösung bei der angeführten Temperatur enthaltenen Gramme trockenen Salzes.

Borns.	Limpricht.
löslich, scheiden sich aber aus der Lösung sehr langsam wieder ab. $(C_6H_3Br_2SO_3)_2Pb + 4H_2O$. Aus der Säure, welche bei Zerlegung des Silbersalzes mit Brom abgeschieden war (siehe weiter unten). Wasserhelle, flache, verwitternde Nadeln.	concentrisch vereinigte Nadeln, welche nach dem Abpressen zwischen Papier an der Luft (unter Wasserverlust?) in kleine Blättchen mit ebenfalls 3 Mol. H_2O zerfallen. Löslichkeit der Nadeln bei 21° 2,493.

Alle folgenden Angaben sind der Abhandlung von Borns entnommen. Das *Ammoniumsalz* $C_6H_3Br_2SO_3NH_4$ bildet zarte, federartig gruppirte Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das *Silbersalz* $C_6H_3Br_2SO_3Ag + 0,5H_2O$ krystallisirt in weifsen Säulen, aus verdünnteren Lösungen in langen spitzen Nadeln, die sich im trockenen Zustande an der Luft nicht verändern. Löslichkeit bei 10° 1,646. Durch Einwirkung von Brom wird neben Bromsilber die unveränderte Säure erhalten. Das *Chlorid* schmilzt bei 71 bis 72°, das *Amid* bei 193°. — *Nitroparadibromsulfobenzolsäure* $C_6H_2(NO_2)Br_2SO_3H + 1,5H_2O$ (1) erhält man durch einstündiges Kochen der obigen Säure mit der concentrirtesten Salpetersäure (2). Sie krystallisirt aus Wasser in kleinen hellgelben, sehr hygroskopischen Prismen, die leicht in Alkohol, auch in Aether löslich sind und bei 100° sich schwärzen, ohne zu schmelzen. *Ammoniumsalz* $C_6H_2(NO_2)Br_2SO_3NH_4 + 0,5H_2O$; kleine Blättchen und Warzen, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen, bei 130° das Krystallwasser vollständig verlieren und bei längerem Erhitzen auf 150° sich zersetzen. *Kaliumsalz* $C_6H_2(NO_2)Br_2SO_3K + H_2O$; schön gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das *Baryumsalz* $[C_6H_2(NO_2)Br_2SO_3]_2Ba + xH_2O$ zeigt, wie das dibromsulfobenzolsaure Baryum, Neigung, mit verschiedenem Wassergehalt zu krystallisiren (3). *1) Mit 1,5 H_2O.* Tritt am häufigsten auf. Glänzende gelbe

(1) Ueber Schwefelsäure getrocknet. Vgl. Williams a. a. O. — (2) Als Nebenproduct entsteht hierbei etwas *Nitroparadibrombenzol* vom Schmelzpunkt 85°. Vgl. Körner, JB. f. 1875, 305. — (3) Limpricht (a. a. O.) beobachtete kleine, zu Krusten vereinigte gelbe Krystalle mit 1 Mol. H_2O.

Prismen, leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser löslich. *2) Mit 6 H_2O.* Dem Kaliumsalze sehr ähnliche glänzende Nadeln oder Warzen. *3) Mit 9 H_2O.* Kleine gelbe Warzen. 100 g Lösung enthielten bei 20° 1,38 g trockenes Baryumsalz. *Calciumsalz* $[C_6H_2(NO_2)Br_2SO_3]_2Ca + 3H_2O$. Kleine hellgelbe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säulen. *Bleisalz* $[C_6H_2(NO_2)Br_2SO_3]_2Pb + 3H_2O$. Gelbe Warzen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. 100 g Lösung enthielten bei 10° 9,35 g trockenes Salz. Das *Chlorid* bildet sich etwas schwierig und erscheint nach dem Waschen mit Wasser als eine weifse Masse, die sich leicht in Aether, schwer in Petroleumäther löst. Aus der ätherischen Lösung scheidet es sich als ein dickes, einzelne Krystalle einschliefsendes Oel ab. Zur Darstellung des *Amids* mufs das Chlorid längere Zeit mit concentrirtem Ammoniak erwärmt oder im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt werden. Es krystallisirt in kleinen grünlichgelben Säulen, die schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol löslich sind. Schmelzpunkt 178°. — *Amidoparadibromsulfobenzolsäure* $C_6H_2(NH_2)Br_2SO_3H + 0,5H_2O$ entsteht aus der Nitrosäure durch nicht zu langes Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (1). Aus der durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten Flüssigkeit scheidet sie sich beim Eindampfen ab und wird durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Die Amidosäure krystallisirt aus concentrirten Auflösungen in zarten, weifsen, beim Trocknen verfilzenden Nadeln, aus verdünnten in schwach violett gefärbten Säulen. Sie zersetzt sich erst über 150°, ohne vorher zu schmelzen. In Alkohol nnd kaltem Wasser ist sie schwer löslich (100 g Lösung enthielten bei 10,5° 0,620 g trockene Säure), auch in heifsem nicht leicht. *Kaliumsalz* $C_6H_2(NH_2)Br_2SO_3K$; scheidet sich aus concentrirter Lösung langsam in grofsen monoklinen Tafeln ab. *Baryumsalz* $[C_6H_2(NH_2)Br_2SO_3]_2Ba + H_2O$. Aus concentrirter Lösung durchsichtige, zu Drusen vereinigte

(1) Bei zu langer Einwirkung wird Brom durch Wasserstoff ersetzt.

Prismen, die sich an der Luft röthlich färben und in Alkohol leicht lösen. *Bleisalz* $[C_6H_2(NH_2)Br_2SO_3]_2Pb + 8H_2O$ (?). Kleine gefiederte weifse Nadeln, die bald braun werden, oder lichtbraune Prismen. — Leitet man in die concentrirte, mit Alkohol versetzte Lösung der Amidosäure salpetrige Säure, so scheidet sich die *Diazoverbindung* in hellgelben Prismen ab, die beim Erhitzen verpuffen, sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol lösen und aus dieser Lösung durch Aether gefällt werden. Die wässerige Lösung zersetzt sich rasch, die weingeistige langsamer. Durch Abdampfen mit Bromwasserstoffsäure wird eine *Tribromsulfobenzolsäure* erhalten, deren *Kaliumsalz* $C_6H_2Br_3SO_3K + 1{,}5H_2O$ glänzende gelbe Prismen bildet, die sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser lösen. Das *Baryumsalz* $(C_6H_2Br_3SO_3)_2Ba + 2H_2O$, gelbe Prismen, ist in Wasser sehr schwer löslich, krystallisirt aber erst aus der weit eingedampften Lösung. Das *Chlorid* konnte nur als Oel erhalten werden; das *Amid* bildet kleine, in Wasser nicht sehr schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, die bei 200° anfangen sich zu bräunen und über 220° unter starker Zersetzung schmelzen. — *Paradibromdisulfobenzolsäure* $C_6H_2Br_2(SO_3H)_2$ entsteht in geringer Menge bei der Darstellung der Paradibromsulfobenzolsäure. Man trennt beide Säuren vermittelst der Baryumsalze, von denen das der Disulfosäure in der Mutterlauge bleibt. Es wird in das Kaliumsalz, dieses in das Chlorid übergeführt und aus letzterem die Säure durch Erhitzen mit Wasser auf 120° wiedergewonnen. *Kaliumsalz* $C_6H_2Br_2(SO_3K)_2$. Weifse, leicht lösliche Nadeln. *Baryumsalz* $C_6H_2Br_2(SO_3)_2Ba + 4{,}5H_2O$. Kleine weifse, leicht lösliche Nadeln. *Chlorid* $C_6H_2Br_2(SO_2Cl)_2$. Wasserhelle monokline, bei 161° schmelzende Krystalle, schwer in Aether, kaum in Petroleumäther löslich. *Amid* $C_6H_2Br_2(SO_2NH_2)_2$. Kleine weifse, aus mikroskopischen Nadeln zusammengesetzte Warzen, ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Sie schmelzen erst oberhalb 240°. Durch längeres Kochen der Disulfosäure mit concentrirter Salpetersäure und etwas Schwefelsäure entsteht eine nitrirte Säure und durch deren Reduction eine *Amidodibromdisulfoben-*

zolsäure; kleine Krystalle, leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol löslich. Das *Kaliumsalz* $C_6H(NH_2)Br_2(SO_3K)_2$ und das *Baryumsalz* $C_6H(NH_2)Br_2(SO_3)_2Ba + 6H_2O$ sind kleine, leicht lösliche Nadeln resp. Säulen. Eine entsprechende Diazoverbindung zu erhalten gelang nicht; beim Operiren in bromwasserstoffsaurer Lösung und nachherigem Eindampfen resultirte nicht eine Tri- sondern Dibromdisulfobenzolsäure, deren Chlorid bei 148° und deren Amid bei 206° schmolz. — Erhitzt man bei 166° schmelzendes Parabromacetanilid (1) mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure einige Stunden auf 170 bis 180° und rührt die dickflüssige, Essigsäure und schweflige Säure entwickelnde Masse nach dem Erkalten mit Wasser an, so bleibt *Amidobromsulfobenzolsäure* $C_6H_3(NH_2)BrSO_3H$ ungelöst, während die Lösung einen weiteren Antheil der Säure enthält. Die mit Thierkohle (von etwaigem Gehalt an schwefelsaurem Bromanilin durch Eindampfen mit Barytwasser) gereinigte Säure krystallisirt in weifsen seideglänzenden haarförmigen Nadeln mit 1 Mol. H_2O, oder in grofsen derben lichtbraunen, langsam verwitternden Prismen mit 2 Mol. H_2O. Sie ist in kaltem Wasser und Weingeist schwer löslich. Das *Kalium-* und *Ammoniumsalz* sind wasserfrei und leicht löslich; ersteres bildet durchsichtige Blättchen oder Säulen, letzteres kleine röthliche Nadeln. *Baryumsalz* $[C_6H_3(NH_2)BrSO_3]_2Ba + H_2O$. Farblose, perlmutterglänzende Prismen, die im feuchten Zustande sich roth färben, in Wasser und verdünntem Weingeist leicht löslich sind. *Calciumsalz* $[C_6H_3(NH_2)BrSO_3]_2Ca + H_2O$. Sehr leicht lösliche kleine Säulen. Das *Chlorid* ist ölförmig und wird von Wasser schnell zersetzt. — In wenig starkem Alkohol suspendirt verwandelt sich die Amidobromsulfobenzolsäure beim Einleiten von salpetriger Säure in die *Diazoverbindung* $C_6H_2N_2BrSO_3H$, kleine gelbe, am Licht sich röthende Nadeln, welche durch Hitze und Schlag explodiren, sich leicht in Wasser, ziemlich schwer in

(1) Die Methode von Remmers (JB. f. 1875, 725) giebt nach Borns eine viel bessere Ausbeute als die von Gürcke (JB. f. 1876, 665); 110 g Acetanilid lieferten 150 g reines Monobromacetanilid.

Alkohol lösen. Durch Zersetzung mit Bromwasserstoffsäure liefert diese die vorbeschriebene Paradibromsulfobenzolsäure, durch Zersetzung mit Alkohol Metabromsulfobenzolsäure. Diese Reactionen beweisen die Identität der Sulfosäure aus Parabromacetanilid mit der Amidometabromsulfobenzolsäure von Thomas (1) und mit der von Bahlmann (2) aus der Orthoamidosulfobenzolsäure durch Einwirkung von Brom erhaltenen Säure.

O. Reinke (3) theilte Seine Untersuchung der *Tribromsulfobenzolsäure* (4) aus dem symmetrischen Tribrombenzol ausführlicher mit. Dieses wurde mit dem doppelten Volum rauchender Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren acht Tage auf dem Dampfapparat erwärmt, der (bisweilen tief indigoblaue) Röhreninhalt in Wasser vertheilt, vom Ungelösten (kohligen Massen und unzersetztem Tibrombenzol) abfiltrirt und mit Kalkmilch neutralisirt. Aus der durch Schwefelsäure und Weingeist vom Kalk befreiten Lösung wurde das Baryumsalz dargestellt und durch Umkrystallisiren gereinigt, wobei es sich als einheitlich erwies. Die *Tribromsulfobenzolsäure* $C_6H_2Br_3SO_3H$ bildet meistens eine gelbliche, strahlig-krystallinische, hygroskopische Masse, welche aus mikroskopischen Nadeln besteht, sich in Wasser in jedem Verhältniſs, leicht in Weingeist, schwerer in Aether löst. Sie schmilzt bei etwa 100° und liefert bei stärkerem Erhitzen ein Sublimat von Tribrombenzol (Schmelzpunkt 118,5°) (5). Die wässerige Lösung giebt Niederschläge mit kohlens. Kalium, Chlorbaryum und essigsaurem Blei. Bei einer Darstellung wurde die Säure jedoch in ziemlich groſsen, weiſsen, glänzenden rhombischen Tafeln mit 2 Mol. Wasser erhalten, welche beim Erhitzen nicht schmolzen und in Wasser ziemlich schwer löslich waren (100 g Lösung enthielten bei 22° 4,33 g trockene Säure). Das aus dieser Säure dargestellte Baryumsalz besaſs einen anderen Krystallwassergehalt, als das aus der zerflieſslichen

(1) Dieser Bericht S. 824. — (2) Daselbst, S. 820. — (3) Ann. Chem. 186, 271. — (4) JB. f. 1876, 635. — (5) JB. f. 1875, 370.

Säure (s. unten) und lieferte zersetzt wieder die schwer löslichen rhombischen Tafeln. Die Chloride beider Säuren erschienen vollkommen gleich und schmolzen bei 63°. Die meisten Derivate sind aus der leicht löslichen Säure dargestellt. *Kaliumsalz* $C_6H_2Br_3SO_3K + H_2O$; weiße, silberglänzende, mikroskopische rhombische Tafeln. *Ammoniumsalz* $C_6H_2Br_3SO_3NH_4 + H_2O$; weiße rhombische Tafeln. *Baryumsalz* a. der leicht löslichen Säure $(C_6H_2Br_3SO_3)_2Ba + 9 H_2O$; farblose oder schwach röthliche Blättchen, unter dem Mikroskop fast quadratisch erscheinend. *Baryumsalz* b. der schwer löslichen Säure $(C_6H_2Br_3SO_3)_2Ba + 2 H_2O$. *Calciumsalz* $(C_6H_2Br_3SO_3)_2Ca + 7 H_2O$; weiße, seideglänzende Blättchen (mikroskopische rhombische Tafeln). *Bleisalz* $(C_6H_2Br_3SO_3)_2Pb + 9 H_2O$; weiße atlasglänzende, mikroskopische rhombische Blättchen. *Silbersalz* $C_6H_2Br_3SO_3Ag + H_2O$; schwach gelbliche, concentrisch gruppirte Nadeln. Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben in 100 g Lösung an trockenem

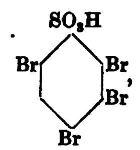
Kaliumsalz	Ammoniumsalz	Baryumsalz a
bei 12° 0,9048 g	bei 20,5° 5,90 g	bei 14° 0,662 g
Baryumsalz b	**Calciumsalz**	**Bleisalz**
bei 23° 0,532 g	bei 18,5° 4,27 g	bei 11° 0,857 g.

In heißem Wasser sind die Salze im Allgemeinen leichter löslich. Das *Chlorid* und *Amid* sind schon beschrieben (1). — *Nitrotribromsulfobenzolsäure* bildet sich bei einstündigem Kochen obiger Säure mit der stärksten Salpetersäure. Beim Auflösen der zur Trockne gebrachten Masse in Wasser hinterbleibt ein bei 124° schmelzender Körper, wahrscheinlich Jackson's (2) Nitrotribrombenzol. Die wässerige Lösung liefert beim Abdampfen die entstandene Säure in mikroskopischen Nadeln und in quadratischen Prismen, die sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Weingeist und schwer in Aether lösen. Sie schmelzen etwas über 100° und bräunen sich bei 160°. Die verdünnte Lösung giebt mit Chlorbaryum und essigsaurem Blei Nieder-

(1) A. a. O. — (2) JB. f. 1875, 372.

schläge. *Kaliumsalz* $C_6H(NO_2)Br_3SO_3K$; leicht lösliche, schwach gelbliche, sternförmig vereinigte Nadeln. *Ammoniumsalz* $C_6H(NO_2)Br_3SO_3NH_4$; ähnelt dem Kaliumsalz. *Baryumsalz* $[C_6H(NO_2)Br_3SO_3]_2Ba + 1{,}5\,H_2O$; glänzend weifses, aus mikroskopischen rhombischen Tafeln bestehendes Pulver, sowohl in kaltem, als heifsem Wasser schwer löslich (100 g Lösung enthielten bei 13,5° 0,3261 g trockenes Salz). *Calciumsalz* $[C_6H(NO_2)Br_3SO_3)_2Ca + 2\,H_2O$; weifse, fast rechtwinkelige mikroskopische Prismen, leicht löslich in Wasser. *Bleisalz* $[C_6H(NO_2)Br_3SO_3]_2Pb + 1{,}5\,H_2O$; weifses glänzendes Krystallpulver, aus mikroskopischen rhombischen Tafeln bestehend, schwer löslich in Wasser (100 g Lösung enthielten bei 14° 1,612 g trockenes Salz). Das *Chlorid* wurde als dickflüssiges Oel erhalten, einmal jedoch als fester, in Petroleumäther schwer, in Aether leicht löslicher Körper, der sich bei 180° bräunte, ohne zu schmelzen. Das *Amid* bildet ein gelbliches, in Wasser schwer, in Weingeist leicht lösliches Pulver, das sich bei 210° ohne Schmelzung bräunt. Die Nitrotribromsulfobenzolsäure wird von Schwefelammonium nicht verändert, durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure aber in die entsprechende Amidosäure verwandelt; hierbei ist selbst bei starker Abkühlung die gleichzeitige Bildung von etwas Amidodibromsulfobenzolsäure schwer zu vermeiden. Zur Darstellung von *Amidotribromsulfobenzolsäure* wird die Nitrosäure mit starker Salzsäure übergossen und unter Abkühlung Zinn eingetragen. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei, der nach dem Verdünnen mit Wasser mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit wird. Das Filtrat liefert beim Eindampfen Krystalle von der Formel $C_6H(NH_2)Br_3SO_3H + H_2O$. Die Säure bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren feine weifse seideglänzende Nadeln, ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich (100 g Lösung enthielten bei 20° 2,97 g trockene Säure), noch mehr in heifsem und etwas auch in Weingeist. Ihr Geschmack ist schwach abstringirend. Die Säure schwärzt sich oberhalb 200° und verbrennt auf Platinblech ohne vorher zu schmelzen. Ihre concentrirte Lösung giebt Niederschläge mit kohlensaurem Kalium und essigsaurem

Blei, nicht mit Chlorbaryum und Chlorcalcium. Suspendirt man die Säure in Alkohol und leitet salpetrige Säure ein, so verwandelt sie sich in mikroskopische rhombische Tafeln der *Diazoverbindung*, welche beim Erhitzen verpuffen. Diese zersetzt sich mit Bromwasserstoffsäure leicht unter Bildung der *Tetrabromsulfobenzolsäure*



welche aus Wasser in Nadeln und sechsseitigen Tafeln anschiefst. Sie ist sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Weingeist löslich und schmilzt beim Erhitzen. Ihre Lösung wird von Chlorbaryum gefällt. *Kaliumsalz* $C_6HBr_4SO_3K$; seideglänzende mikroskopische Nadeln, oder lange flache Prismen mit schiefer Endfläche, leicht löslich in Wasser. *Ammoniumsalz* $C_6HBr_4SO_3NH_4$; schwach röthliche, glänzende, leicht lösliche Blättchen, welche unter dem Mikroskop rhombische Tafeln erkennen lassen. *Baryumsalz* $(C_6HBr_4SO_3)_2Ba + 1{,}5\,H_2O$; mikroskopische rhombische Prismen, in heifsem und kaltem Wasser schwer löslich (100 g Lösung enthielten bei 23° 0,428 g trockenes Salz). *Calciumsalz* $(C_6HBr_4SO_3)_2Ca + 8\,H_2O$; schwach röthliche feine Nadeln (mikroskopische rhombische Prismen), leicht löslich in Wasser. *Bleisalz* $(C_6HBr_4SO_3)_2Pb + 1{,}5\,H_2O$ oder $+ 2\,H_2O$. Das letztere Salz scheidet sich beim Abkühlen der heifs gesättigten Lösung als schwach bräunliches, krystallinisches, aus mikroskopischen sechsseitigen Prismen bestehendes Pulver ab, das erstere beim Abdampfen der Lösung in etwas gröfseren rhombischen Prismen. 100 g Lösung enthielten bei 20° 1,103 g trockenes Salz. Das *Chlorid* $C_6HBr_4SO_2Cl$ bildet farblose oder schwach gefärbte, sternförmig vereinigte rhombische Blättchen, leicht löslich in Aether. Bei 85° sintert es, bei 91° ist es vollständig geschmolzen. Das *Amid* $C_6HBr_4SO_2NH_2$ scheidet sich aus Wasser als weifses Pulver, aus Weingeist in mikroskopischen, büschelförmig vereinigten

Nadeln aus, löst sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist und schmilzt erst oberhalb 250°, nachdem es sich vorher geschwärzt. Die beschriebenen Eigenschaften stimmen gröfstentheils mit denen der Tetrabromsulfobenzolsäure von Beckurts (1) überein. — Behandelt man die Nitrotribromsulfobenzolsäure etwa zwei Stunden lang in der Wärme mit Zinn und Salzsäure, so besteht das Reactionsproduct aus *Amidodibromsulfobenzolsäure*. Diese bildet wasserfreie weifse mikroskopische rhombische Prismen, sehr schwer in kaltem, schwer in heifsem Wasser und kaum in Weingeist löslich. Sie schmilzt beim Erhitzen nicht. 100 g Lösung enthielten bei 21° 0,264 g Säure. *Kaliumsalz* $C_6H_2(NH_2)Br_2SO_3K$; farbloses oder schwach bräunliches krystallinisches Pulver, aus mikroskopischen Tafeln bestehend, leicht löslich in Wasser. *Ammoniumsalz* $C_6H_2(NH_2)Br_2SO_3NH_4$; schwach röthliche, sehr leicht lösliche Nadeln. *Baryumsalz* $[C_6H_2(NH_2)Br_2SO_3]_2Ba + 5 H_2O$; leicht lösliche, lange, büschelig vereinigte Nadeln. Enthält im frischen Zustande vielleicht $6 H_2O$. *Calciumsalz* $[C_6H_2(NH_2)Br_2SO_3]_2Ca + 5 H_2O$. Schwach röthliche, mikroskopische, sehr leicht lösliche Nadeln. *Bleisalz* $[C_6H_2(NH_2)Br_2SO_3]_2Pb$; schwach röthliche Nadeln, welche unter dem Mikroskop sternförmig vereinigte Prismen erkennen lassen. 100 g Lösung enthielten bei 22,5° 2,83 g Salz. Diese Amidosäure ist wahrscheinlich identisch mit der von Berndsen (2) und dann von Beckurts (3) untersuchten Amidodibromsulfobenzolsäure. Die ihr entsprechende Diazoverbindung konnte nicht erhalten werden; als aber die Amidosäure in concentrirter Bromwasserstoffsäure suspendirt und unter Erhitzen so lange salpetrige Säure durchgeleitet wurde, bis Alles gelöst und die Stickgasentwicklung beendigt war, hinterblieb beim Verdunsten der Lösung eine *Tribromsulfobenzolsäure* als seideartig glänzendes Krystallpulver, welches mikroskopische Nadeln erkennen liefs. Die Säure schmilzt beim Erhitzen. Sie ist leicht in Wasser und auch in Weingeist löslich; die nicht zu verdünnte

(1) JB. f. 1876, 647. — (2) JB. f. 1875, 684. — (3) JB. f. 1876, 645.

Lösung giebt mit kohlensaurem Kalium, Chlorbaryum und essigsaurem Blei Niederschläge. *Kaliumsalz* $C_6H_2Br_3SO_3K + H_2O$; gut ausgebildete, weifse, atlasglänzende rhombische Blättchen, auch Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem (100 g Lösung enthielten bei 20° 1,02 g trockenes Salz). *Baryumsalz* $[C_6H_2Br_3SO_3]_2Ba + 2H_2O$; scheidet sich bei dem Abdampfen der Lösung in weifsen mikroskopischen rhombischen Tafeln ab. Es ist sehr schwer löslich (100 g Lösung enthielten bei 20° 0,175 g trockenes Salz). Das *Chlorid* krystallisirt aus Aether in farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln. Der Schmelzpunkt schwankte zwischen 78 und 84,5°. Das *Amid* fällt aus heifser wässeriger Lösung als weifses Pulver aus, das aus mikroskopischen langen rhombischen Tafeln besteht. In Wasser ist es sehr schwer löslich. Beim Erhitzen sintert es bei 215 bis 220° und schmilzt bei 225° unter Bräunung.

Auch P. Knuth (1) hat Seine *Tribromsulfobenzolsäure* (2) genauer beschrieben. Die Diazotribromsulfobenzolsäure wird erst bei längerem Kochen mit Alkohol unter Druck zersetzt. Man verdampft nach vollendeter Zersetzung auf dem Wasserbade, führt die zurückbleibende Säure in das Baryumsalz über und reinigt dieses durch Umkrystallisiren. *Tribromsulfobenzolsäure* $C_6H_2Br_3SO_3H + H_2O$. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure krystallisirte beim längeren Stehen ihrer concentrirten Lösung in wasserhellen langen Nadeln, die an der Luft rasch zerflossen und auch in Weingeist leicht löslich waren. Dagegen bildete die aus dem Chlorid durch Erhitzen mit Wasser auf 120 bis 140° gewonnene Säure wasserhelle, treppenförmig über einander gelagerte rhombische Tafeln, die ebenfalls leicht löslich, aber nicht so zerfliefslich waren. Letztere Säure lieferte auch ein Baryumsalz mit anderem Wassergehalt (s. unten) und beim Erhitzen über ihren (unterhalb 100° liegenden) Schmelzpunkt ein Sublimat des bei 118° schmelzenden symmetrischen

(1) Ann. Chem. 186, 290. — (2) JB. f. 1876, 646.

Tribrombenzols. Die Säure ist daher vielleicht identisch mit der von Reinke (vgl. d. vor. Art.). *Kaliumsalz* $C_6H_2Br_3SO_3K + 3H_2O$; glänzende gelbe farrenkrautähnlich gruppirte Blätter, beim Druck in rhombische Tafeln zerfallend. *Ammoniumsalz* $C_6H_2Br_3SO_3NH_4 + H_2O$; leicht lösliche, weifse, seideglänzende rhombische Tafeln. *Baryumsalz* $(C_6H_2Br_3SO_3)_2Ba + 8H_2O$; grofse glänzende farblose Blätter. *Baryumsalz* der tafelförmigen Säure $(C_6H_2Br_3SO_3)_2Ba + H_2O$; weifse rhombische Tafeln. *Calciumsalz* $(C_6H_2Br_3SO_3)_2Ca + 8H_2O$; hellgelbe seideglänzende Nadeln. *Bleisalz* $(C_6H_2Br_3SO_3)_2Pb + 6H_2O$; glänzende gelblichweifse rhombische Blättchen. *Silbersalz* $C_6H_2Br_3SO_3Ag + H_2O$; leicht lösliche, weifse, büschelförmig gruppirte lange Nadeln, die sich am Lichte rasch schwärzen. Von den wasserfreien Salzen sind in 100 g der wässerigen Lösung enthalten:

Kaliumsalz	Baryumsalz	Calciumsalz	Bleisalz
bei 22° 1,267 g	bei 23° 0,491 g	bei 23° 2,135 g	bei 24° 1,484 g.

Das *Chlorid* krystallisirt aus Aether in farblosen rhombischen Säulen vom Schmelzpunkt 64,5°. Das *Amid* schiefst aus Weingeist in weifsen, schwach seideglänzenden Nadeln an und ist in heifsem Wasser schwer, in Weingeist leicht löslich. Es bräunt sich bei 220° und verflüchtigt sich unter Zersetzung bei 228°. — Beim Kochen mit Salpetersäure verhält sich die in Rede stehende Tribromsulfobenzolsäure ebenso wie die von Reinke (s. d. vor. Art.). Auch hier entsteht neben einer nitrirten Säure ein in Wasser unlöslicher, bei 124 bis 125° schmelzender Körper (Nitrotribrombenzol?). Die *Nitrotribromsulfobenzolsäure* krystallisirt beim Verdampfen der wässerigen Lösung in gelblichweifsen, mikroskopischen, sternförmig vereinigten Nadeln, die an der Luft zerfliefsen, auch in Weingeist sehr leicht, in Aether weniger löslich sind. Beim Erhitzen bildet sich ein Sublimat des symmetrischen Tribrombenzols. *Kaliumsalz* $C_6H(NO_2)Br_3SO_3K + 1{,}5H_2O$; weifse glänzende, strahlig gruppirte Nadeln, leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser löslich (100 g Lösung enthielten bei 23° 1,559 g trockenes Salz). *Baryumsalz* $[C_6H(NO_2)Br_3SO_3]_2Ba + 10H_2O$; fällt aus der freien Säure durch Chlorbaryum, löst sich schwer in heifsem Wasser und

scheidet sich daraus langsam in sternförmig vereinigten Nadeln ab. 100 g Lösung enthielten bei 22° 0,476 g trockenes Salz. *Calciumsalz* $[C_6H(NO_2)Br_3SO_3]_2Ca + 3,5 H_2O$. Glänzend weifse mikroskopische Blättchen, leicht löslich in Wasser. *Chlorid*; wasserhelle rhombische Tafeln mit Abstumpfung zweier Ecken, die bei 126° sich bräunen, bei 142° schmelzen. *Amid*; krystallisirt aus Weingeist in gelben, schwach glänzenden mikroskopischen Nadeln, die leicht in Weingeist, schwer in Wasser löslich sind, bei 169° sich bräunen und bei 175° sintern. Die Nitrotribromsulfobenzolsäure verhält sich gegen Schwefelammonium und Zinn und Salzsäure genau wie die Säure von Reinke. Die *Amidotribromsulfobenzolsäure* krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen weifsen, ziemlich leicht löslichen Nadeln. Das *Kaliumsalz* $C_6H(NH_2)Br_3SO_3K + H_2O$ bildet kleine weifse, ziemlich leicht lösliche Nadeln, das *Baryumsalz* $[C_6H(NH_2)Br_3SO_3]_2Ba + 4 H_2O$ kleine weifse Nadeln und Tafeln, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen. Die dieser Amidosäure entsprechende *Diazoverbindung* kann nur mit Hülfe einer möglichst concentrirten alkoholischen Lösung der ersteren erhalten werden. Sie bildet mikroskopische gelbe rhombische Tafeln und verpufft beim Erhitzen lebhaft. Durch Abdampfen derselben mit Bromwasserstoffsäure entsteht eine *Tetrabromsulfobenzolsäure*, welche Knuth für identisch mit der Säure von Beckurts (1) hält, wiewohl das Baryumsalz, welches Knuth als röthliche Nadeln beschreibt, etwas schwerer löslich ist (100 g Lösung enthielten bei 22° 0,202 g trockenes Salz) und der Schmelzpunkt des Chlorids bei 93° liegt (2). Aus dieser Identität ergeben sich die Structurformeln für die von Knuth untersuchten Säuren:

SO_3H; Br, Br; Br	SO_3H; Br, Br; Br, NO_2	SO_3H; Br, Br; Br, NH_2
Tribromsulfobenzolsäure	Nitrotribromsulfobenzolsäure	Amidotribromsulfobenzolsäure.

(1) JB. f. 1876, 647. — (2) Limpricht bemerkt (in einer Anmerkung),

Amidodibromsulfobenzolsäure bildet sich beim *Erwärmen* der vorstehenden Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure. Sie krystallisirt in kleinen weifsen oder schwach röthlichen wasserfreien Nadeln, die beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, sich zersetzen und sehr schwer in Wasser (100 g Lösung enthielten bei 22° 0,287 g Säure), fast nicht in Weingeist löslich sind. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 120° im zugeschmolzenen Rohre entsteht Metamidosulfobenzolsäure. *Kaliumsalz* $C_6H_2(NH_2)Br_2SO_3K + 1{,}5\,H_2O$; mikroskopische, strahlig gruppirte Nadeln, leicht löslich in Wasser. *Baryumsalz* $[C_6H_2(NH_2)Br_2SO_3]_2Ba + 6\,H_2O$; lange weifse oder röthliche Nadeln, die an der Luft verwittern und sich leicht in Wasser lösen (100 g Lösung enthielten bei 20° 7,069 g trockenes Salz). *Calciumsalz* $[C_6H_2(NH_2)Br_2SO_3]_2Ca + 2\,H_2O$; mikroskopische, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. *Bleisalz* $[C_6H_2(NH_2)Br_2SO_3]_2Pb$. Kleine röthliche, leicht lösliche Warzen, die aus mikroskopischen rhombischen Blättern zusammengesetzt erscheinen. Durch Vertheilen der Amidosäure in Bromwasserstoffsäure und Einleiten von salpetriger Säure wird eine *Tribromsulfobenzolsäure* erhalten, welche in leicht löslichen, langen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt. Das *Kaliumsalz* $C_6H_2Br_3SO_3K + 2\,H_2O$ bildet glänzend weifse, concentrisch gruppirte, leicht lösliche Nadeln. Das *Baryumsalz* $(C_6H_2Br_3SO_3)_2Ba + 6\,H_2O$ fällt aus der Lösung der Säure auf Zusatz von Chlorbaryum und wird durch Umkrystallisiren in weifsen, sternförmig gruppirten Nadeln erhalten. 100 g Lösung enthielten bei 26° 0,162 g trockenes Salz. *Calciumsalz* $(C_6H_2Br_3SO_3)_2Ca + 5\,H_2O$; glänzende büschelförmig gruppirte Nadeln, leicht löslich in Wasser. *Bleisalz* $(C_6H_2Br_3SO_3)_2Pb + 4\,H_2O$; weifse seideglänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser. Das *Chlorid* bildet dicke rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 85,5°, das *Amid* ein krystallinisches, aus mikroskopischen Tafeln bestehendes Pulver,

dafs der Schmelzpunkt des Chlorides von Beckurts durch wiederholtes Umkrystallisiren des Präparates sich noch auf 94,5° erhöhte.

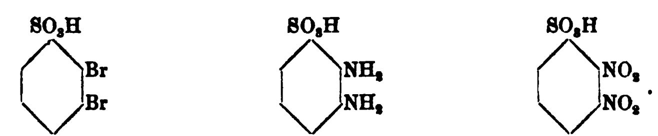
welches sich bei 220 bis 230° schwärzt und in höherer Temperatur ganz zersetzt. — Die Structurformel der beiden letzten Säuren läfst sich noch nicht mit Sicherheit angeben.

U. Sachse (1) hat die von Limpricht (2) aufgefundene *Dinitrosulfobenzolsäure* eingehender untersucht. Die erforderliche reine Metanitrosulfobenzolsäure kann mit Umgehung der Darstellung des Chlorids durch Umkrystallisiren ihres Baryumsalzes erhalten werden. Sachse verwendet zum weiteren Nitriren 1 Volum Schwefelsäure und 3 Volume Salpetersäure und reinigt die Dinitrosäure durch Umkrystallisiren des Baryumsalzes, wobei ein isomeres Salz und auch Dinitrophenol (Schmelzpunkt 113°) in der Mutterlauge bleiben. Die aus dem reinen Baryumsalze abgeschiedene Säure bleibt beim Verdampfen ihrer wässerigen Lösung als ein bräunlicher, bald krystallinisch erstarrender Syrup zurück. Sie ist zerfliefslich und auch in Alkohol löslich. *Ammoniumsalz* $C_6H_3(NO_2)_2SO_3NH_4$; citronengelbe, glasglänzende, ziemlich leicht lösliche Blättchen und Tafeln. *Kaliumsalz* $C_6H_3(NO_2)_2SO_3K + 1^1/_2 H_2O$; hellgelbe, glasglänzende Nadeln, welche bald verwittern und in Wasser ziemlich löslich sind. *Baryumsalz* $[C_6H_3(NO_2)_2SO_3]_2Ba + 3 H_2O$; schön ausgebildete, leicht lösliche morgenrothe Krystalle, welche Quadratoktaëdern ähnlich sehen, aber wahrscheinlich monoklin sind. *Bleisalz* $[C_6H_3(NO_2)_2SO_3]_2Pb + 3 H_2O$; citronengelbe, glänzende, leicht lösliche Blättchen, die an der Luft ihren Glanz verlieren. Den Schmelzpunkt des *Chlorids* fand Sachse bei 89°, den des *Amids* (gelblicher oder grünlicher seideglänzender Nadeln) bei 238°. — *Diamidosulfobenzolsäure* $C_6H_3(NH_2)_2SO_3H + 1^1/_2 H_2O$ kann aus der Nitrosäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten werden, wird aber am reinsten mittelst Schwefelammonium dargestellt. Sie krystallisirt bei sehr langsamem Erkalten ihrer Lösung in grofsen rhombischen Tafeln, bei schnellerer Abscheidung in langen glasglänzenden rhombischen Säulen mit schiefer Endfläche, aus sehr concentrirter Lösung in kleinen

(1) Ann. Chem. **188**, 143. — (2) JB. f. 1876, 636.

Nadeln. Sie ist farblos oder schwach gelblich, färbt sich aber leicht dunkler, ebenso ihre Lösung. In heifsem Wasser ist sie leicht, in kaltem schwer (100 g Lösung von 10° enthielten 0,990 g trockene Säure), in Alkohol und Aether kaum löslich. Sie schmilzt beim Erhitzen nicht. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und zersetzt die Carbonate, ohne indefs gut charakterisirte Salze zu bilden. Solche entstehen aber mit Säuren. *Chlorwasserstoffsaure Diamidosulfobenzolsäure* $C_6H_3(NH_2)_2SO_3H$, HCl scheidet sich aus der heifsen Lösung in schwach röthlichen, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leicht löslichen Nadeln aus. Die *Zinnchlorürverbindung* $C_6H_3(NH_2)_2SO_3H$, HCl + $SnCl_2$ wird bei der Reduction der Dinitrosulfobenzolsäure mit Zinn und Salzsäure erhalten. Kleine farblose glänzende Nadeln, die an der Luft ihren Glanz verlieren und sich gelblich färben. *Bromwasserstoffsaure Diamidosulfobenzolsäure* $C_6H_3(NH_2)_2SO_3H$, HBr. Röthliche glänzende Säulen oder Nadeln. Mit *Schwefelsäure* verbindet sich die Säure in zwei Verhältnissen: 1) $[C_6H_3(NH_2)_2SO_3H]_2H_2SO_4 + H_2O$. Sehr lösliche farblose glänzende Tafeln, die bald undurchsichtig werden; 2) $C_6H_3(NH_2)_2SO_3H$, $H_2SO_4 + 1/2\,H_2O$. Kleine durchsichtige vierseitige Säulen. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die bromwasserstoffsaure Lösung der Diamidosäure, Aufkochen u. s. w. wird eine *Dibromsulfobenzolsäure* erhalten, welche aus dem reinen Baryumsalz abgeschieden wasserhelle, ziemlich grofse Prismen bildet, die an der Luft sehr schnell zerfliefsen. *Kaliumsalz* $C_6H_3Br_2SO_3K$. Wasserhelle perlmutterglänzende, schwer lösliche Blättchen. *Baryumsalz* $(C_6H_3Br_2SO_3)_2Ba + 3\,H_2O$. Feine weifse Nadeln oder Warzen. 100 g Lösung enthielten bei 5° 0,122 g trockenes Salz. *Calciumsalz* $(C_6H_3Br_2SO_3)_2Ca + 2\,H_2O$. Weifse, körnig-krystallinische, in Wasser ziemlich lösliche Masse. *Bleisalz* $(C_6H_3Br_2SO_3)_2Pb + 3\,H_2O$. Weifse, sternförmig gruppirte Nadeln, die an der Luft in Schüppchen zerfallen und sich ziemlich schwer in Wasser lösen. Das *Chlorid* krystallisirt aus Aether in weifsen, bei 127° schmelzenden Säulen. Das *Amid* schiefst aus Alkohol in kleinen weifsen Nadeln an, die sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösen und bei 215° unter

Bräunung schmelzen. — Da die beschriebene Dibromsulfobenzolsäure mit keiner der bekannten (1) übereinstimmt, so folgen durch Ausschliefsung der anderen Formeln für sie und die Dinitro- und Diamidosäure die Structurformeln :



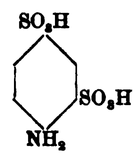
G. Heinzelmann (2) ist bei genauerer Untersuchung der *Nitrodisulfobenzolsäure* (3) zu dem Resultate gelangt, dafs die trockene Metadisulfobenzolsäure schon durch anhaltendes (8- bis 9stündiges) Kochen mit concentrirtester Salpetersäure allein nitrirt wird und zwar entstehen hierbei zwei isomere Mononitrosäuren, von denen die eine (α) die früher beschriebene ist. Man trennt die beiden Säuren vermittelst der Baryumsalze, von denen zuerst das der α-Säure in Nadeln, dann das der β-Säure in Warzen aus der Lösung krystallisirt. Soweit dieselben vermischt auftreten, werden sie mechanisch gesondert und jedes durch Umkrystallisiren gereinigt. *α-Nitrodisulfobenzolsäure* $C_6H_3(NO_2)(SO_3H)_2 + x H_2O$. Bezüglich der Specialbeschreibung der neutralen Salze, deren Formeln schon früher angeführt sind, verweisen wir auf die Abhandlung. Saure Salze konnten nicht erhalten werden, vielmehr schossen aus 1 Mol. freie Säure enthaltenden Lösungen immer wieder neutrale Salze an. Dagegen bildet die Säure gut krystallisirende basische Salze. *Basisches Baryumsalz* $C_6H_3(NO_2)(SO_3)_2Ba$, $BaH_2O_2 + 15 H_2O$. Krystallisirt aus einer Mischung des neutralen Salzes mit der berechneten Menge Barythydrat in schwach gelblichen, leicht löslichen Nadeln, die an der Luft verwittern und Kohlensäure aufnehmen. *Basisches Bleisalz* $C_6H_3(NO_2)(SO_3)_2Pb$,

(1) Goslich, dieser Bericht S. 825; Lenz, JB. f. 1876, 638; Borns, dieser Bericht S. 825. Selbstverständlich kommen hier nur solche Säuren in Betracht, welche mindestens ein Br in der Metastellung zu SO_3H enthalten. — (2) Ann. Chem. **188**, 157; **190**, 222. — (3) JB. f. 1876, 655, woselbst statt H. Limpricht zu lesen ist : G. Heinzelmann.

$PbO + 2^1/_2 H_2O$. Setzt sich aus der mit verdünntem Bleiessig vermischten dünnen Lösung des neutralen Salzes nach einiger Zeit in harten spitzen, farblosen, zu Halbkugeln vereinigten Nadeln ab. Sie können aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden und sind in kaltem fast unlöslich. Die *β-Nitrodisulfobenzolsäure* bildet nach dem Verdunsten ihrer Lösung einen Syrup, in welchem sich bei längerem Stehen über Schwefelsäure wenige kleine, sehr hygroskopische Krystalle bilden. Ihre Salze sind noch viel leichter löslich, als die der α-Säure. *Ammoniumsalz* $C_6H_3(NO_2)(SO_3NH_4)_2$; feine, zu Warzen und Krusten vereinigte Säulen. *Kaliumsalz* $C_6H_3(NO_2)(SO_3K)_2 + ^1/_2 H_2O$ (?); aus mikroskopischen Nadeln bestehende Warzen. *Baryumsalz* $C_6H_3(NO_2)(SO_3)_2Ba + 5 H_2O$; weifse, am Lichte sich gelb färbende, aus feinen Nadeln zusammengesetze Warzen. *Bleisalz* $C_6H_3(NO_2)(SO_3)_2Pb + 4 H_2O$. Krystallisirt aus der stark eingeengten Lösung in feinen Nadeln. Das *Chlorid* ist ein braunes Oel, welches auch in einer Kältemischung nicht erstarrt und mit Ammoniak verharzt. — Die *α-Amidodisulfobenzolsäure*, welche vermittelst ihres neutralen Bleisalzes rein erhalten wird, bildet saure und neutrale Salze, von denen die letzteren schon früher beschrieben sind. Die sauren Salze sind schwerer löslich als die neutralen. *Saures Ammoniumsalz* $C_6H_3(NH_2)(SO_3H)SO_3NH_4 + x H_2O$; farblose flache Säulen ohne Krystallwasser, oder lange Nadeln mit Krystallwasser. *Saures Kaliumsalz* $C_6H_3(NH_2)(SO_3H)SO_3K + H_2O$; ziemlich schwer lösliche lange Nadeln, oder derbere flache Säulen mit schiefer Endfläche. *Saures Baryumsalz* $[C_6H_3(NH_2)(SO_3H)SO_3]_2Ba + 5 H_2O$; lange dünne, ziemlich schwer lösliche Säulen. *Saures Bleisalz* (1) $[C_6H_3(NH_2)(SO_3H)SO_3]_2Pb + 6 H_2O$. Farblose, büschelförmig gruppirte Säulen. — *β-Amidodisulfobenzolsäure* $C_6H_3(NH_2)(SO_3H)_2$ wird durch Zersetzung des wiederholt umkrystallisirten sauren Bleisalzes gewonnen und krystallisirt in

(1) Für das neutrale Bleisalz sind hier $3^1/_2$ Mol. H_2O angegeben (früher 4 Mol.).

bräunlichen. aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Warzen, die sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. Sie zersetzt sich oberhalb 120°. Ihre Salze krystallisiren weniger gut als die der α-Säure, die sauren sind etwas schwerer löslich als die neutralen. *Neutrales Kaliumsalz* $(C_6H_3(NH_2)(SO_3K)_2$; leicht lösliche 4- und 6seitige Säulen. *Neutrales Baryumsalz* $C_6H_3(NH_2(SO_3)_2Ba + 3H_2O$; bräunliche, vierseitige, concentrisch gruppirte Tafeln. *Saures Baryumsalz* $[C_6H_3(NH_2)(SO_3H)SO_3]_2Ba + 2H_2O$ (1); feine glänzende mikroskopische Nadeln. *Neutrales Bleisalz* $C_6H_3(NH_2)(SO_3)_2Pb + 2H_2O$; harte warzige Krusten. *Saures Bleisalz* $[C_6H_3(NH_2)(SO_3H)SO_3]_2Pb + 6H_2O$; kleine farblose, glänzende, spitze rhombische Tafeln, die zu Krusten vereinigt sind. Die β-Amidodisulfobenzolsäure ist identisch mit der Disulfanilsäure und hat daher die Structurformel (2) :



Die freien Amidodisulfobenzolsäuren, ihre sauren und neutralen Salze werden bei der Behandlung mit salpetriger Säure diazotirt, jedoch geben die neutralen Salze dieselben Producte wie die sauren, unter gleichzeitiger Bildung von salpetersaurem Salz und zwar die der β-Säure sogleich, während bei der α-Säure Zwischenglieder entstehen (s. unten). *α-Diazodisulfobenzolsäure* $C_6H_3(SO_3H)\langle{N_2 \atop SO_3}\rangle$ (3). Diese Säure wurde schon im vorigen

(1) Nach der zweiten Abhandlung mit 1 Mol. H_2O. — (2) Vgl. Drebes JB. f. 1876, 655. — (3) Heinzelmann hatte anfangs $C_6H_3\begin{cases}N_2\\SO_3H\\SO_3H\end{cases}$ und dem entsprechend $C_6H_3\begin{cases}N_2\\SO_3H\\SO_3M\end{cases}$ geschrieben in der Meinung, dafs auch die *neutralen* amidodisulfos. Salze entsprechende Diazoverbindungen $C_6H_3\begin{cases}N_2\\SO_3M\\SO_3M\end{cases}$ geben. Vgl. Limpricht, diesen Bericht S. 819.

Bericht erwähnt. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und verkohlt beim Erhitzen ohne Verpuffung. Ihre Salze werden direct aus den in Wasser vertheilten sauren Salzen der α-Amidosäure erhalten; sie krystallisiren meistens gut und können durch Auflösen in warmem Wasser und Zusatz von Alkohol gereinigt werden. Beim Erhitzen verkohlen sie. *Ammoniumsalz* $C_6H_3(SO_3NH_4)\langle{}^{N_2}_{SO_3}\rangle$. Concentrisch gruppirte weifse Nadeln. *Kaliumsalz* $C_6H_3(SO_3K)\langle{}^{N_2}_{SO_3}\rangle$. Schwach röthlich gefärbte Nadeln. *Baryumsalz* $\left[C_6H_3(SO_3)\langle{}^{N_2}_{SO_3}\right]_2Ba + 3\,H_2O$. Fast farblose, glänzende, mikroskopische vierseitige Tafeln. Die concentrirte wässerige Lösung des *neutralen* amidodisulfosauren Baryums erstarrt beim Einleiten von salpetriger Säure zu einer Gallerte, welche sich alsbald in eine Masse mikroskopischer Prismen verwandelt. Bei längerem Einleiten tritt wieder Lösung ein und Weingeist fällt dann mikroskopische rhombische vierseitige Tafeln. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle sind nicht in Weingeist, schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser löslich (bei 80 bis 90° entwickeln sie Stickstoff) und verkohlen beim Erhitzen; sie scheinen der Formel $C_6H_3\left\{\begin{matrix}N{=}N & \text{———} & HN\\ (SO_3)_2Ba & & Ba(SO_3)_2\end{matrix}\right\}C_6H_3$ $+ 7\,H_2O$ zu entsprechen. *Bleisalz* $\left[C_6H_3(SO_3)\langle{}^{N_2}_{SO_3}\rangle\right]_2Pb$ $+ 3\,H_2O$. Flache mikroskopische Säulen. Dasselbe Salz entsteht auch aus dem *neutralen* amidodisulfosaurem Blei bei fortgesetzter Einwirkung von salpetriger Säure; anfangs erstarrt jedoch die Lösung durch Ausscheidung feiner mikroskopischer Nadeln, deren Analyse annähernd zu $C_6H_3\left\{\begin{matrix}N{=}N & \text{———} & HN\\ (SO_3)_2Pb & & Pb(SO_3)_2\end{matrix}\right\}C_6H_3 + 4\,H_2O$ stimmt. *β-Diazodisulfobenzolsäure* fällt aus der alkoholischen Lösung durch Aether als ein Oel, das über Schwefelsäure zu hygroskopischen Warzen erstarrt. *Kaliumsalz* $C_6H_3(SO_3K)\langle{}^{N_2}_{SO_3}\rangle$. Feine mikroskopische Prismen. *Baryumsalz* $\left[C_6H_3(SO_3)\langle{}^{N_2}_{SO_3}\rangle\right]_2Ba$ $+ 2\,H_2O$. Kurze klinorhombische, concentrisch vereinigte

Säulen. *Bleisalz* $\left[C_6H_3(SO_3)\langle{}^{N_2}_{SO_3}\rangle\right]_2Pb + 3H_2O$. Feine mikroskopische Nadeln. — Durch Zersetzung der Diazosäuren resp. ihrer Salze mit Bromwasserstoffsäure erhält man zwei Bromdisulfobenzolsäuren, beziehungsweise deren Salze. *α-Bromdisulfobenzolsäure* krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in feinen farblosen, sehr hygroskopischen Nadeln. *Ammoniumsalz* $C_6H_3Br(SO_3NH_4)_2$; feine, leicht lösliche, concentrisch gruppirte Nadeln. *Kaliumsalz* $C_6H_3Br(SO_3K)_2 + 4H_2O$ (?); feine, sehr lösliche, schnell verwitternde Nadeln. Aehnliche Formen und Löslichkeit zeigen das *Baryumsalz* $C_6H_3Br(SO_3)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$ und das *Bleisalz* $C_6H_3Br(SO_3)_2Pb + 2^1/_2 H_2O$. Das *Chlorid* $C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$ bildet weifse warzige, in Aether ziemlich schwer lösliche Krusten vom Schmelzpunkt 99°, das *Amid* $C_6H_3Br(SO_2NH_2)_2$ weifse seideglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 245°, kaum in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich. *β-Bromdisulfobenzolsäure.* Das *Kaliumsalz* $C_6H_3Br(SO_3K)_2 + H_2O$ bildet harte weifse, leicht lösliche, aus Warzen zusammengesetzte Krusten; das *Chlorid*, das in Aether schwer löslich ist, feine, zu Krusten vereinigte Nadeln und Blättchen vom Schmelzpunkt 103°; das *Amid* feine weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 239°, die sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser lösen. — Setzt man zu der kalten verdünnten wässerigen Lösung der α-Amidodisulfobenzolsäure 1 Mol. Brom, so verschwindet dessen Farbe und in der Auflösung findet sich neben unveränderter Amidosäure eine einfach- und eine zweifach-gebromte Säure (1). Nach der Vertreibung der Bromwasser-

(1) Bei Zusatz von 2 und mehr Mol. Brom bildet sich Bromanil. Heinzelmann hält deshalb die Structurformel :

SO_3H

NH_2 SO_3H

für die α-Amidodisulfobenzolsäure für wahrscheinlich. Die β-Säure giebt unter gleichen Umständen Tribromanilin.

stoffsäure krystallisirt zuerst die unveränderte Säure, dann ein Gemisch der gebromten Säuren in Warzen. Dieses wird in das Baryum-, dann in das Ammoniumsalz übergeführt. Aus der Lösung des letzteren krystallisirt zuerst das Salz der Dibrom-, dann das der Monobromsäure. *α-Bromamidodisulfobenzolsäure* $C_6H_2Br(NH_2)(SO_3H)_2 + 2^1/_2 H_2O$. In Wasser sehr leicht lösliche farblose solide Prismen. *Ammoniumsalz* $C_6H_2Br(NH_2)(SO_3NH_4)_2$. Kaum gefärbte grofse, leicht lösliche Prismen, welche Wasser (bis 3 Proc.) mechanisch einzuschliefsen scheinen. *Baryumsalz* $C_6H_2Br(NH_2)(SO_3)_2Ba + 8 H_2O$. Farblose feine, zu Kugeln vereinigte Nadeln, welche an der Luft verwittern. *Bleisalz* $C_6H_2Br(NH_2)(SO_3)_2Pb + 3 H_2O$. Schwach gefärbte, aus feinen Prismen bestehende Warzen. Die beiden letzteren Salze krystallisiren erst aus syrupdicker Lösung. — *α-Dibromamidodisulfobenzolsäure* $C_6HBr_2(NH_2)(SO_3H)_2 + 4 H_2O$. Gleicht der Monobromsäure. *Ammoniumsalz* $C_6HBr_2(NH_2)(SO_3NH_4)_2$. Ziemlich schwer lösliche Prismen oder quadratische Tafeln. *Kaliumsalz* $C_6HBr_2(NH_2)(SO_3K)_2$. Solide Prismen, leichter löslich als das vorige. Dasselbe Salz krystallisirt auch aus saurer Lösung. *Baryumsalz* $C_6HBr_2(NH_2)(SO_3)_2Ba + 8 H_2O$. Lange feine Prismen, sehr leicht in Wasser löslich und an der Luft schnell verwitternd. *Bleisalz* $C_6HBr_2(NH_2)(SO_3)_2Pb + 3 H_2O$. Scheidet sich aus der syrupdicken Lösung in flachen dünnen Prismen aus. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung des sauren Kaliumsalzes scheidet sich *α-dibromdiazodisulfobenzols. Kalium* $C_6HBr_2(SO_3K)\langle{}^{N_2}_{SO_3}\rangle$ (1) in mikroskopischen sechsseitigen rhombischen Tafeln ab. Durch Zersetzung mit Bromwasserstoffsäure entsteht daraus *α-tribromdisulfobenzols. Kalium* $C_6HBr_3(SO_3K)_2$, kleine, ziemlich schwer lösliche Säulen.

K. Stuckenberg (2) bestätigte die Vermuthung von Post (3), wonach beim Nitriren von Ortho- (damals Meta-)sulfi-

(1) Vgl. Anmerkung (3) auf S. 845. — (2) Ber. 1877, 55. — (3) JB. f. 1873, 667.

phenolkalium (1) dasselbe *Nitrosulfiphenol* entstehe, wie beim Sulfuriren von Para- (damals Ortho-)nitrophenol. Seine Angaben weichen von denen Post's nur insofern ab, als Er im *Baryumsalz* 2 Mol. H_2O fand und als das *Calciumsalz* schon bei 200° völlig wasserfrei wurde, bei 240° stark verkohlte.

J. Annaheim (2) erhitzte, in der Absicht, ein Diresorcinsulfon darzustellen, 2 Mol. (22 g) Resorcin mit 1 Mol. (9,8 g) rauchender Schwefelsäure 1 bis 2 Stunden auf 120 bis 130°. Nach kurzer Zeit nahm die Masse eine tiefrothe Färbung an und verwandelte sich endlich in eine zähe, beim Erkalten fest werdende Masse von grün-metallischem Reflex. Kocht man diese mit Wasser aus, so bleibt der gröfste Theil als harzartiger Körper ungelöst. Der Rückstand ist in Weingeist, Eisessig und Alkalien mit rother Farbe löslich; die Lösungen, namentlich die ammoniakalische, zeigen prachtvolle Fluorescenz. Aus der weingeistigen Lösung läfst sich der rothe Farbstoff durch Wasser, aus der alkalischen durch Säuren wieder abscheiden. Durch Einwirkung von Brom und Jod entstehen Verbindungen, welche ebenfalls noch fluoresciren. Der neue Körper ist schwefelhaltig.

J. Piccard und A. Humbert (3) erhielten durch Erhitzen von Resorcindisulfosäure (4) mit rauchender Schwefelsäure auf 200° eine *Resorcintrisulfosäure*. Zur Abscheidung derselben neutralisirt man mit Kalkmilch, wodurch ein unlösliches basisches Salz entsteht, das sich dem Gyps beimischt, während die etwa noch vorhandene Disulfosäure in Lösung geht. Man filtrirt, kocht den Rückstand mit Salzsäure aus unf fällt die Schwefelsäure durch überschüssiges Chlorbaryum. Das stark saure Filtrat, in welchem das trisulfosaure Baryum eine Zeit lang in Lösung bleibt, wird mit Ammoniak, aber nicht bis

(1) Eine concentrirte wässerige Lösung des reinen Salzes wird mit der berechneten Menge einer auf ihr fünffaches Volum verdünnten Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,35 versetzt und mehrere Stunden in der Kälte stehen gelassen. — (2) Ber. 1877, 975 (Corresp.). — (3) Ber. 1877, 182. — (4) JB. f. 1876, 660.

zur Neutralisation, versetzt, wodurch Verunreinigungen ausfallen, dann rasch filtrirt. Nach einigen Stunden beginnt in der klaren sauren Lösung die Ausscheidung des krystallinischen, blendend weißen *Baryumsalzes*, welche noch 2 bis 3 Tage fortdauert. Beim Erwärmen scheidet sich noch eine neue, jedoch weniger reine Portion ab. Das Salz entspricht „in etwas mehr als lufttrockenem“ Zustande der Formel $[C_6H(OH)_2(SO_3)_3]_2Ba_3 + 3^1/_2 H_2O$. Einmal ausgeschieden löst es sich in Salzsäure nicht mehr auf. Durch Digestion mit Ammoniumcarbonat bei 100° in zugeschmolzener Röhre erhält man daraus das leicht lösliche *Ammoniumsalz*. Dasselbe giebt mit Blei- und Calciumsalzen krystallinische, in Essigsäure lösliche Niederschläge, mit Chlorbaryum einen in Essigsäuren unlöslichen. Mit Eisenchlorid erzeugt es eine intensiv rothviolette, sehr beständige Färbung.

H. Beckurts (1) hat gefunden, daſs bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol neben Para- und Ortho- auch etwas *Metatoluolsulfosäure* (etwa $^1/_4$ der letzteren) entsteht. Ihr Chlorid ist flüssig und bleibt daher bei der Trennung der Para- und Orthosäure dem Chloride der letzteren beigemischt. Man behandelt das Gemisch mit Ammoniak und trennt die Amide durch fractionirte Krystallisation aus Weingeist, in welchem das Metatoluolsulfamid (Schmelzpunkt 104°) sehr leicht, das Orthotoluolsulfamid (Schmelzpunkt 153 bis 154°) weniger löslich ist. Auch die übrigen Eigenschaften beider Säuren stimmten mit den bisherigen Beschreibungen (2).

E. Hart und J. Remsen (3) erhielten aus Paranitrotoluol bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure zwei isomere *Paranitrotoluolsulfosäuren*, welche mit Hülfe ihrer Calciumsalze getrennt wurden. Aus der Lösung derselben schieden sich zuerst lange Nadeln von der Formel $[C_7H_6(NO_2)SO_3]_2Ca + 4 H_2O$,

(1) Ber. 1877, 943. — (2) Orthosäure : A. Wolkow (β- oder Metasäure), JB. f. 1870, 744; Hübner u. Terry (α-Toluolsulfosäure), JB. f. 1871, 672; Jenssen, JB. f. 1874, 689. — Metasäure : Hübner u. Müller (Orthotoluolsulfosäure), JB. f. 1871, 669; Pechmann, JB. f. 1874, 695; Paget, daselbst, 701. — (3) Ber. 1877, 1046.

dann neben diesen grofse monokline Prismen $[C_7H_6(NO_2)SO_3]_2Ca + 6H_2O$ aus, welche ihre Formen beim Umkrystallisiren beibehielten. Welches der Salze sich von der Säure von Beilstein und Kuhlberg (1) ableitet, ist noch zu entscheiden.

Wird nach H. Schwanert (2) eine Mischung von Toluol und rauchender Schwefelsäure, welche Para- und Orthosulfotoluolsäure enthält, oder auch eine Mischung von Toluol, rauchender Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure, welche Orthonitroparasulfotoluolsäure (in überwiegender Menge) und Paranitroorthosulfotoluolsäure enthält, mit concentrirter Salpetersäure längere Zeit gekocht, so entstehen zwei *Dinitrosulfotoluolsäuren*. Die aus der Orthonitroparasulfotoluolsäure entstehende, also die in gröfster Menge sich bildende, ist vermöge der Schwerlöslichkeit ihres Baryumsalzes leicht rein darzustellen, weniger leicht die aus der Paranitrosäure entstehende *Dinitroorthosulfotoluolsäure* (3), deren *Baryumsalz*, eine blafsgelbe, leicht lösliche körnige Masse, nach dem Trocknen neben Schwefelsäure der Formel $[C_6H_2 . CH_3(NO_2)_2SO_3]_2Ba + 4H_2O$ entspricht. Genauer untersucht wurde bisher die in gröfserer Menge zu erhaltende *Dinitroparasulfotoluolsäure*. Darstellung: Zu dem erkalteten Gemisch von 200 g Toluol mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure wird, anfangs tropfenweise, etwa 1 kg Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 gegossen, die Mischung in einer Retorte erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten, dann das Destillat zurückgegossen, in dieser Weise noch 5- bis 6 mal verfahren und endlich die Salpetersäure möglichst abdestillirt. Die rückständige, beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit wird mit dem zwölffachen Volum Wasser vermischt, wobei sich etwas Dinitrotoluol ausscheidet. Man filtrirt, dampft stark ein, löst wieder in 15 Thl. Wasser, neutralisirt $^1/_4$ der Lösung mit Bleicarbonat und vermischt mit den übrigen $^3/_4$. Die

(1) JB. f. 1869, 398; vgl. Jenssen, JB. f. 1874, 688. — (2) Ann. Chem. 186, 342; Ber. 1877, 28. — (3) Dafs die beiden Dinitrosäuren sich in der angegebenen Weise von den beiden Mononitrosäuren ableiten, wurde durch directe Versuche festgestellt.

vom Bleisulfat abfiltrirte bleifreie Lösung wird mit concentrirter Chlorbaryumlösung versetzt, wodurch sich sogleich neben etwas Baryumsulfat krystallinisches dinitroparasulfotoluolsaures Baryum ausscheidet, welches man durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser reinigt. Man erhält durchschnittlich 330 g Baryumsalz. Die aus demselben abgeschiedene Säure krystallisirt in blafsgelben rhombischen Säulen, die sich bald in ein sandiges Pulver verwandeln; die sehr langsam abgeschiedene Säure zeigt letzteres Verhalten nicht. Ihre Formel ist $C_6H_2 . CH_3(NO_2)_2SO_3H + 2H_2O$. Sie schmeckt sehr sauer und bitter und färbt sich, zumal im Sonnenlicht, schwefelgelb. An der Luft wird sie langsam feucht. Die Säure beginnt bei 110° zu erweichen, verliert bei 140° das Krystallwasser und schmilzt bei 165°. Sie ist sehr leicht in Wasser, Weingeist, auch in Aether löslich. Die Salze sind meistens schwer löslich, färben sich am Licht gelb bis bräunlich und verpuffen beim Erhitzen lebhaft. *Kaliumsalz* $C_6H_2 . CH_3(NO_2)_2SO_3K$. Lange weifse rhombische Säulen, oder aus heifsem Weingeist krystallisirt kleine weifse, stark glänzende und lichtbrechende rhombische Blättchen, löslich in 191 Thl. Wasser von 14,5°, in 1190 Thl. 94procentigem Weingeist von 22°, leichter in den siedenden Medien, nicht in Aether. *Ammoniumsalz* $C_6H_2 . CH_3(NO_2)_2SO_3NH_4$. Weifse biegsame rhombische Säulen, in 24 Thl. Wasser von 18° löslich. *Baryumsalz* $[C_6H_2 . CH_3(NO_2)_2SO_3]_2Ba + 4H_2O$. Krystallisirt aus concentrirter Lösung in weifsen (1) glänzenden flachen Nadeln, aus verdünnter in seideglänzenden asbestähnlichen rhombischen Säulen von sehr bitterem Geschmack. Es wird bei 160° wasserfrei und verpufft oberhalb 200°. Es löst sich in 35 Thl. Wasser von 17°, weniger leicht in Weingeist und Aether. *Calciumsalz* $[C_6H_2 . CH_3(NO_2)_2SO_3]_2Ca + 2H_2O$. Das vermittelst Calciumcarbonat dargestellte Salz krystallisirt aus verdünnter Lösung in Gruppen weifser Nadeln, aus concentrirter heifser Lösung in weifsen

(1) So nur, wenn es wie oben angegeben dargestellt wurde. Bei Anwendung von Baryumcarbonat oder gar Baryumhydroxyd erhält man es gefärbt.

blätterigen Krystallen. Aus der mittelst Bleicarbonat dargestellten heifsen Lösung des *Bleisalzes* scheiden sich beim Verdampfen, wie schon Beilstein und Kuhlberg (1) beobachtet haben, zuerst schwach gelbliche, glänzende, drusen- und warzenförmig vereinigte tetragonale Säulen von der Formel $[C_6H_2.CH_3.(NO_2)_2SO_3]_2Pb + 2H_2O$ aus, später blafsgelbe Krystallschuppen mit 3 Mol. Wasser. Wird die Lösung der Säure längere Zeit mit überschüssigem Bleihydroxyd digerirt und dann heifs filtrirt, so krystallisirt ein weifses, schwer lösliches basisches Salz in rhombischen Säulen. Das *Kupfersalz* $[C_6H_2.CH_3(NO_2)_2SO_3]_2Cu + 4H_2O$, aus der Säure und Kupferhydroxyd dargestellt, krystallisirt in hell grünblauen schiefen rhombischen Säulen und wird bei 160° wasserfrei. Durch Zersetzung des Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid, welche vollständig nur bei mehrstündigem Erhitzen des Gemenges in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erfolgt, Auswaschen des zähflüssigen Productes mit heifsem Wasser, Pressen, Trocknen und Auskochen des Rückstandes mit Aether erhält man das *Dinitroparasulfotoluolchlorid* $C_6H_2.CH_3(NO_2)_2SO_2Cl$. Es krystallisirt aus Aether in feinen Nadeln oder in langen rhombischen Säulen, die bei 123 bis 125° schmelzen und auch in Weingeist löslich sind. Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid wird *Dinitroparasulfotoluolamid* $C_6H_2.CH_3(NO_2)_2SO_2NH_2$ erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren aus heifsem ammoniakhaltigem Wasser unter Anwendung von Thierkohle weifse blätterige, der Benzoësäure ähnliche Krystalle, aus Weingeist krystallisirt rhombische Nadeln darstellt. Es färbt sich beim Trocknen am Lichte. In heifsem Wasser ist es schwer löslich. Schmelzpunkt 203°. — Schwefelammonium führt die Nitrosäure auch bei Vermeidung einer Erwärmung sogleich in *Diamidoparasulfotoluolsäure* $C_6H_2.CH_3(NH_2)_2SO_3H$ über. Diese bildet nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bei Gegenwart von Thierkohle weifse, gestreifte, glänzende, durchscheinende, schiefe rhombische Säulen, die am Lichte leicht grau

(1) JB. f. 1870, 748.

werden, selbst bei 280° nicht schmelzen, sich in 1470 Thl. Wasser von 14°, leichter in heifsem, nicht in Weingeist lösen. Die wässerige Lösung wird bald gelbbraun. Ebenso färben sich die Lösungen der Metallsalze der Diamidosäure leicht und oft stark beim Verdampfen, krystallisiren nicht oder schwer und werden auch durch Weingeist nicht gefällt. Das *Barymsalz* $[C_6H_2 . CH_3(NH_2)_2SO_3]_2Ba + 4 H_2O$ wird durch Verdampfen seiner mittelst Baryumcarbonat hergestellten Lösung als blaugrauer amorpher Rückstand erhalten, der durch nochmaliges Lösen und Behandlung mit Kohle heller, aber nicht ganz weifs wird. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. Ein *Bleisalz* wurde zwar krystallinisch, aber nicht von constanter Zusammensetzung erhalten; das *Kaliumsalz* bildet nach dem Verdampfen seiner Lösung einen braunen unkrystallisirbaren Syrup. Dagegen vereinigt sich die Diamidoparasulfotoluolsäure mit Säuren leicht zu krystallisirenden Verbindungen, welche jedoch nur aus angesäuertem Wasser umkrystallisirt werden können, da sie durch reines Wasser zersetzt werden. *Chlorwasserstoffverbindung* $C_6H_2 . CH_3(NH_2)_2SO_3H, HCl + 2 H_2O$. Weifse bis silbergraue, glänzende, kurze, schiefe rhombische Säulen, löslich in Wasser, wenig auch in Weingeist. *Bromwasserstoffverbindung* $C_6H_2 . CH_3(NH_2)_2SO_3H, HBr + 2 H_2O$. Gleicht der vorigen. *Salpetersäureverbindung* $C_6H_2 . CH_3(NH_2)_2SO_3H, HNO_3 + H_2O$. Leichte, schwach röthlichgelbe filzige Krystallmasse, die aus kleinen schiefen rhombischen Nadeln besteht, löslich in Wasser, wenig in Weingeist. *Schwefelsäureverbindung* $[C_6H_2 . CH_3(NH_2)_2SO_3H]_2H_2SO_4 + H_2O$. Weifse, glänzende, rhombische Blätter. — Wird die Diamidosäure mit heifsem Wasser übergossen und dazu 1 At. Brom getropft, so verschwindet das Brom sogleich, die Diamidosäure löst sich und beim Erkalten der grünblauen Lösung krystallisirt *Monobromdiamidoparasulfotoluolsäure* $C_6HBr . CH_3(NH_2)_2SO_3H$ in kleinen graugrünen glänzenden Tafeln, oder kurzen dicken rhombischen Säulen mit ungleichen pyramidalen Endflächen, die sich schwer in Wasser lösen. Das *Kaliumsalz* $C_6HBr . CH_3(NH_2)_2SO_3K + 2^1/_2 H_2O$ erhält man durch Abdampfen seiner bräunlichgelben Lösung mit

der Vorsicht, dafs sich kein festes Salz am Rande ansetzt, in dünnen blafsgelben länglichen, drusenförmig vereinigten Tafeln, die in Wasser sehr leicht, in Weingeist fast nicht löslich sind. Bei 100° verliert es das Krystallwasser, ohne seine Farbe zu ändern; wird es aber rasch auf 105° oder nach dem Entwässern auf 120° erhitzt, so färbt es sich (ohne Gewichtsveränderung) blau und löst sich dann mit prachtvoll blauer Farbe in Wasser. Aus der blauen Lösung läfst sich das gelbliche Salz nicht wiedergewinnen, sie hinterläfst beim Verdampfen eine blaue amorphe Masse (daher die oben angegebene Vorsichtsmafsregel). Das *Baryumsalz* ist eine in Wasser sehr leicht lösliche grauweifse krystallinische Substanz von inconstantem Baryumgehalt, die sich unter denselben Verhältnissen wie das Kaliumsalz blau färbt (ebenso verhält sich die freie Säure). Auch das Bleisalz ist nicht constant zusammengesetzt. — Wendet man auf 1 Mol. Diamidosäure 1 Mol. Brom an, so scheidet sich alsbald ein graugrünes krystallinisches Pulver aus, welches als ein Gemenge von mono- und dibromirter Säure anzusehen ist und beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 120° wieder Diamidosulfotoluolsäure liefert. In dem Filtrat von dem krystallinischen Pulver ist viel Bromammonium enthalten (das sich auch schon bei Anwendung von 1 Atom Brom bildet). Gröfsere Mengen von Brom bewirken tiefere Zersetzung. — Durch Behandlung der Diamidoparasulfotoluolsäure unter Alkohol mit salpetriger Säure wird eine amorphe braunrothe *Diazoverbindung* erhalten, welche noch näherer Untersuchung bedarf.

R. Gnehm und K. Forrer (1) schmelzen zur Darstellung von *Toluoldisulfosäure* 3 bis 4 Thl. käuflicher krystallisirter Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade, tragen allmählich 1 Thl. Toluol unter Umschütteln ein, erwärmen nach etwa 2 Stunden auf 150° bis 180° und zuletzt kurze Zeit bis gegen 200°. Die weitere Behandlung ist die ge-

(1) Ber. 1877, 542 u. 1276 (Corresp.).

wöhnliche. Die so entstehende Säure ist identisch mit der von Hakansson (1) beschriebenen (2). Dieselbe Säure bildet sich auch beim Einleiten von Toluoldämpfen in auf 240° erhitzte Schwefelsäure.

Nach M. Mandt (3) geht α-Nitrosalicylsäure (Schmelzpunkt 228°) beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in eine *Nitrosulfisalicylsäure* über. Das *Calcium-* und *Baryumsalz*($C_6H_2NO_{2[\alpha3]}.O_{[2]}COO_{[1]}SO_3)_2Ba_3$ + $12 H_2O$ bildet haarfeine gelbe Nadeln. Durch Zinn und Salzsäure entsteht daraus die Säure $C_6H_2.NH_2.OH.CO_2H.SO_3H + H_2O$. α-Amidosalicylsäure giebt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure die Säure $C_6H_2.NH_{2[\alpha3]}OH.CO_2H.SO_3H + 3H_2O$ in farblosen glänzenden Nadeln. Ihr *Calciumsalz* $(C_6H_2.NH_2.OH.CO_2H.SO_3)_2Ca + 5H_2O$ bildet kleine, zu Warzen vereinigte Krystalle.

F. Witting und J. Post (4) erhielten durch Behandeln von käuflichem, bei 139 bis 141° siedendem Xylol mit rauchender Schwefelsäure, Ueberführen der Sulfosäuren in die Amide und fractionirte Krystallisation derselben zwei *Xylolsulfamide* von den constanten Schmelzpunkten 132° und 123°. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150 bis 180° werden daraus die Sulfosäuren langsam regenerirt.

O. Jacobsen (5) bemerkt zu vorstehender Mittheilung, daſs das erste der von Witting und Post erhaltenen *Xylolsulfamide* (Schmelzpunkt 132°) jedenfalls mit dem von Ihm (6) gelegentlich beobachteten Metaxylolsulfamid vom Schmelzpunkt 130° identisch sei. Der Schmelzpunkt der völlig reinen Verbindung, welche Er seitdem dargestellt habe und welche aus heiſsem Weingeist in groſsen glänzenden Blättern, aus heiſsem Wasser in langen spieſsigen Nadeln krystallisirt, liege jedoch bei 137°. Sein zweites Metaxylolsulfamid schmelze, wenn völlig rein, bei 95 bis 96°. Es krystallisirt aus Alkohol in rosettförmig

(1) JB. f. 1873, 668. — (2) Nach Gnehm u. Forrer enthält jedoch das Baryumsalz nur 1 Mol. H_2O. — (3) Hübner, Ber. 1877, 1701. — (4) Ber. 1877, 745; vgl. Iles u. Remsen, dieser Bericht S. 857. — (5) Ber. 1877, 1014. — (6) JB. f. 1876, 393.

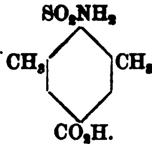
vereinigten Nadeln oder in derberen Krystallen, aus Wasser in biegsamen flachen Nadeln. Das bei 123° schmelzende Sulfamid habe Er nicht beobachtet. *Paraxylolsulfamid* schmilzt bei 148°, *Orthoxylolsulfamid* (1, 2, 4) bei 144°.

M. W. Iles und J. Remsen (1) unterwarfen die *Amide* der *Xylolsulfosäuren* der *Oxydation*. Aus gewöhnlichem Xylol erhielten Sie drei gut charakterisirte Sulfamide, welche durch kochendes Wasser getrennt wurden; das in gröfster Menge erhaltene schmolz bei 132°, das zweite (etwa ein Viertel des ersten) bei 110°, das dritte, welches in geringster Menge vorhanden war und nicht krystallisirte, sondern Warzen bildete, bei 143°. Die beiden ersteren halten Sie für identisch mit den Sulfamiden von Jacobsen (2) vom Schmelzpunkt 130° und 100 bis 102°, welche sich nach Letzterem vom Metaxylol ableiten. Bei der Oxydation mit dem gewöhnlichen Chromsäuregemisch wurde das bei 132° schmelzende Amid leicht und vollständig verbrannt, während das bei 110° schmelzende in eine Säure, die *Sulfaminmetatoluylsäure* überging. Diese löst sich ziemlich leicht in heifsem, schwierig in kaltem Wasser und krystallisirt daraus in dicken zugespitzten prismatischen Krystallen. Das *Baryumsalz* ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der concentrirten Lösung in compacten, aus sehr feinen seideartigen Nadeln bestehenden Massen aus. Getrocknet entspricht es der Formel $[C_6H_3(CH_3)(SO_2NH_2)CO_2]_2Ba$. Durch Oxydation eines Gemisches des zweiten und dritten Amids wurde neben der beschriebenen Säure eine zweite von ähnlichen Eigenschaften erhalten.

L. B. Hall und J. Remsen (3) studirten im Anschlufs an die Versuche von Remsen (4) über das Verhalten der Toluolsulfosäuren und ihrer Amide bei der Oxydation, dieselbe Frage an der *Mesitylensulfosäure*. Mesitylensulfamid verwandelt sich bei fünfstündigem Kochen mit Kaliumdichromat (7 Thl.)

(1) Ber. 1877, 1042 u. 1199. — (2) JB. f. 1876, 398; vgl. Witting und Post, diesen Bericht S. 856. — (3) Ber. 1877, 1039. — (4) JB. f. 1873, 677 und 779.

und Schwefelsäure (10 Thl., mit dem 3 fachen Volum Wasser verdünnt) in *Parasulfaminmesitylensäure* $C_6H_2(CH_3)_2(SO_2NH_2)CO_2H$. Diese krystallisirt aus der wässerigen Lösung in flachen unregelmäfsigen Prismen vom Schmelzpunkt 247°. Sie ist in Alkohol und Aether leicht, in kochendem Wasser schwer, in kaltem fast nicht löslich. Das *Baryumsalz* ist sehr leicht löslich und krystallisirt schlecht. Charakteristisch ist das *Kupfersalz* $[C_6H_2(CH_3)_2(SO_2NH_2)CO_2]_2Cu + 4H_2O$, welches aus einer Lösung des Baryumsalzes durch Kupfersulfat in kleinen hellblauen Nadeln gefällt wird. Die lufttrockenen Krystalle verlieren über Schwefelsäure Wasser und nehmen es an der Luft schnell wieder auf; das bei 200° vollständig entwässerte (hellgrüne) Salz verändert sich dagegen an der Luft nicht. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure geht die neue Säure theilweise in Mesitylensäure über, welche von der unverändert gebliebenen durch Sublimation getrennt werden kann. Die Erfahrungen bei der Oxydation der Toluolsulfosäuren führen zu folgender Formel für die Parasulfaminmesitylensäure :



Th. Göring (1) hat die Einwirkung der *Schwefelsäure* auf *Parabromphenylpropionsäure* (2) untersucht. Ueber die Darstellung der letzteren macht Er ausführliche Angaben. Man darf das Brom auf die Phenylpropionsäure nicht in höherer Temperatur (100°) wirken lassen, weil sonst Substitution in der Seitenkette eintritt. Die rohe gebromte Säure wird am besten durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt, man erhält an reiner Säure nicht über 30 Proc. der berechneten Menge. Aus heifsem Schwefelkohlenstoff scheidet sie sich in mehliger Form ab, bei langsamem Verdunsten der kalten Lösung in glänzenden

(1) Chem. Centr. 1877, 793, 808; Inauguraldissertation, München 1877. — (2) Glaser, JB. f. 1866, 368.

flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 135°. Zur Darstellung der Sulfosäure wird die Parabromphenylpropionsäure in kleinen Portionen (nicht über 15 g) in die dreifache Menge rauchender Schwefelsäure unter Vermeidung zu starker Erwärmung (über 60°) eingetragen, nach 12 stündigem Stehen die Masse mit Wasser verdünnt. Hierbei scheidet sich ein Körper in geringer Menge ab, welcher durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und aus verschiedenen Lösungsmitteln gut krystallisirt erhalten werden kann; derselbe schmilzt bei 112°, ist sublimirbar, reducirt ammoniakalische Silberlösung und besitzt annähernd die Zusammensetzung von Bromzimmtaldehyd. Das Filtrat giebt nach hinreichender Concentration eine Krystallisation von *Parabromsulfophenylpropionsäure*, welche nach der Befreiung von beigemischter Schwefelsäure in luftbeständigen rhombischen Tafeln von der Formel $C_9H_9BrSO_5 + 2^1/_2 H_2O$ (1) krystallisirt. Ueber Schwefelsäure verliert sie allmählich etwa 2 Mol. Wasser. Die Krystalle gehören nach K. Haushofer (2), welcher auch die folgenden Salze krystallographisch untersuchte, dem rhombischen System an. a : b : c = 0,7831 : 1 : 1,3013. Combination c = (001) 0P, m = (331) 3P, n = (111) P. Tafelförmig nach c. Undeutlich spaltbar nach c. Ein Schliff nach (100) $\infty\bar{P}\infty$ zeigte in Oel die Achsenbilder, Platten nach der Basis dagegen keine. Das *neutrale Baryumsalz* bildet eine weiche, aus verfilzten mikroskopischen Nadeln bestehende Masse; in Wasser ist es schwer löslich, selbst beim Kochen. Der Wassergehalt (1 oder 2 Mol.) wurde nur indirect bestimmt (3). *Saures Baryumsalz* $(C_9H_8BrSO_5)_2Ba + 8 H_2O$: Schöne schnell verwitternde Krystalle des triklinen Systems. a : b : c = 0,4941 : 1 : 0,5046; $\alpha = 68°36'$, $\beta = 98°22'$, $\gamma = 83°38'$. Beobachtete Flächen a = (100) $\infty\bar{P}\infty$, b = (010) $\infty\breve{P}\infty$, c = (001) 0P, x = $(0\bar{1}1)$

(1) Die Analyse pafst eben so gut, wenn nicht besser, zu der Formel mit $3 H_2O$. — (2) Zeitschr. Kryst. 8, 91. — (3) Dasselbe gilt auch von den übrigen Salzen, oder es wurde doch beim Trocknen in keinem Falle ein dem aus der Metallbestimmung berechneten Wassergehalte entsprechender Gewichtsverlust erreicht. *S.*

$'\bar{P},\infty$, l = (011) $,\breve{P}'\infty$, q = (1$\bar{1}$0) ∞',P, p = (110) $\infty P',$. Grundwinkel a : c = 78°25′, b : c = 67°13′, a : b = 79°45′, a : x = 76°55′, c : x = 21°18′. b ist vertical gestreift. Keine Spaltbarkeit. *Neutrales Calciumsalz* $C_9H_7BrCaSO_5 + 3H_2O$; harte, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Krusten. *Saures Calciumsalz* $(C_9H_8BrSO_5)_2Ca + 8H_2O$. Monokline Krystalle. a : b : c = 0,9774 : 1 : 0,7962; β = 86°45′. Beobachtete Flächen a = (100) $\infty P\infty$, s = (011) $\text{P}\infty$, m = (110) ∞P, n = (340) $\infty P\,{}^4/_3$, p = (140) $\infty P4$. Tafelförmig nach a, welches meist vertical gestreift ist. Winkel a : m = 44°18′, a : s = 87°27′, s : s = 77°0′. Keine deutliche Spaltbarkeit. *Neutrales Natriumsalz*; zerfliefsliche Nadeln. *Saures Natriumsalz* $C_9H_8BrNaSO_5 + 3H_2O$. Warzenförmige Aggregate mikroskopischer Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser und heifsem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. *Neutrales Kaliumsalz.* Krystallisirt nur schwer in sehr leicht löslichen, strahlenförmig gruppirten mikroskopischen Nadeln. *Saures Kaliumsalz*; seideglänzende, in Wasser leicht, in Weingeist schwer lösliche Nadeln. Die Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak giebt beim Eindampfen das *saure Ammoniumsalz*, welches beim Erkalten in schönen Nadeln krystallisirt. Das *Kupfer-* und *Silbersalz* $C_9H_7BrAg_2SO_5$ krystallisiren in mikroskopischen Nadeln. Das *neutrale Zinksalz* ist eine gummiartige Masse. Das *Bleisalz* wird theils als sandiger Niederschlag, theils in glänzenden Krystallen erhalten. — Natriumamalgam reducirt die Säure zu einer *Sulfophenylpropionsäure*, deren *saures Baryumsalz* $(C_9H_9SO_5)_2Ba + 5H_2O$ (1) kleine tafelförmige trikline Krystalle darstellt, gebildet von a = (100) $\infty\bar{P}\infty$ (vorherrschend), b = (010) $\infty\breve{P}\infty$ und c = (001) 0P. Achsenwinkel α = 87°26′, β = 108°58′, γ = 78°6′. Beim Schmelzen des rohen Natronsalzes mit Kalihydrat entsteht Oxybenzoësäure, die Säure ist demnach als *Metasulfophenylpropionsäure* und die brom-

(1) Dargestellt aus dem neutralen Baryumsalze, welches aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden konnte.

haltige als *Parabrommetasulfophenylpropionsäure* zu betrachten (1).

J. Berger (2) beschrieb folgende Derivate der *Cymolsulfosäure*. *Cymolsulfamid* $C_{10}H_{13}SO_2NH_2$ aus Cymolsulfochlorid, durch alkoholisches Ammoniak bei 120 bis 140° erhalten, bildet kleine, weifse, bei 110° schmelzende Blättchen. *Cymolsulfamidsilber* $C_{10}H_{13}SO_2NHAg$ fällt als weifser Niederschlag beim Zusatz von heifser Silberlösung zur heifsen wässerigen Lösung des Amids. *Cymolsulfinsäure* $C_{10}H_{13}SO_2H$, aus Cymolsulfochorid mit Zinkstaub dargestellt (3), hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als hellgelber, in Wasser wenig löslicher Syrup. Das *Kaliumsalz* $C_{10}H_{13}SO_2K$ bildet farblose Krystalle. Eine ammoniakalische Lösung der Sulfinsäure giebt mit Bleiacetat und Silbernitrat einen weifsen, mit Kupfersulfat einen hellgrünen Niederschlag, welche Niederschläge bei 100° getrocknet der Formel der wasserfreien Salze entsprechen. Mit Kobaltnitrat entsteht ein röthlicher, mit Cadmiumsulfat ein gelblichweifser Niederschlag.

E. v. Gerichten (4) versuchte vergeblich, die von Fittica (5) beschriebene isomere *Cymolsulfosäure* darzustellen und erhielt statt derselben Paratoluylsäure vom Schmelzpunkt 177 bis 178°, als Er β-Nitrocymol nach Fittica's Angabe mit Schwefelsäure behandelte.

E. Paternò und C. Colombo (6) theilen vorläufig mit, dafs beim Erwärmen von *Bromcymol* mit einem Gemisch von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure zwei *Sulfosäuren* entstehen, deren vollständige Trennung noch nicht gelang.

L. Balbiano (7) untersuchte die *Sulfosäuren* des *normalen Butylbenzols*. Das letztere stellte Er dar durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Butylbromid und fand

(1) Dieser Schlufs ist nach Göring zulässig, weil die Parastellung der Sulfogruppe ohnehin ausgeschlossen ist und weil die Orthohydroxyphenylpropionsäure (Melilotsäure) nach Zwenger (JB. f. 1867, 440) beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure liefert. — (2) Ber. 1877, 976 (Corresp.). — (3) Vgl. Schiller u. Otto, JB. f. 1876, 625. — (4) Ber. 1877, 1252. — (5) JB. f. 1875, 647. — (6) Gazz. chim. ital. 1877, 421. — (7) Gazz. chim. ital. 1877, 343.

es mit dem von Radziszewski (1) beschriebenen identisch. Durch Einwirkung von Schwefelsäure entstehen zwei Sulfosäuren in sehr verschiedener Quantität, welche beide verworren-krystallinische zerfließsliche Massen darstellen und sich hauptsächlich durch Wassergehalt und Löslichkeit ihrer Barytsalze unterscheiden. Das *Barytsalz* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$ der in gröfserer Menge entstehenden ist wasserfrei und bildet kleine, fettig anzufühlende Blättchen, die sich in kaltem Wasser wenig lösen. Das entsprechende *Bleisalz* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Pb + H_2O$ krystallisirt in flachen, sternförmig vereinigten Nadeln und ist in kaltem Wasser mäfsig löslich. Das *Kalksalz* bildet kleine Blättchen und ist in der Kälte löslicher als in der Wärme, so dafs eine kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen fast alles Gelöste ausscheidet. *Zinksalz* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Zn + 7 H_2O$; sehr lösliche Nadeln, welche im Vacuum wasserfrei werden. *Mangansalz* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Mn + 6 H_2O$; sehr lösliche mikroskopische Wärzchen. Das zweite löslichere *Barytsalz* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 2 H_2O$ bildet kleine Warzen, das entsprechende *Bleisalz* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Pb + 2 H_2O$ mikroskopische, ziemlich lösliche Blättchen.

J. A. Carleson (2) liefs Aethylamin, Anilin und Naphtylamin auf α- und β-*Naphtalinsulfosäurechlorid* einwirken und erhielt dadurch die folgenden Amide :

	Aethylamid $C_{10}H_7 . SO_2 . NHC_2H_5$	Anilid $C_{10}H_7 . SO_2 . NHC_6H_5$	Naphtylamid $C_{10}H_7 . SO_2 . NHC_{10}H_7$
α	Zähe, unkrystallisirbare Masse.	Nadeln. Schmelzpunkt 112°.	Kleine Nadeln. Schmelzpunkt 82°.
β	Farblose Tafeln. Schmelzpunkt 82,5°.	Lange farblose Nadeln. Schmelzpunkt 132°.	Lange Nadeln. Schmelzpunkt 177,5°.

W. Smith (3) machte eine vorläufige Mittheilung über *Isodinaphtylsulfosäure*.

(1) JB. f. 1876, 399. — (2) Bull. soc. chim. [2] **27**, 360 aus Ofversigt af Vetensk. Akad. Förhandlingar 1876, 59. — (3) Ber. 1877, 1603 (Corresp.).

Als ein Diazoderivat der *α-Naphtolsulfosäure* erkannte A. W. Hofmann (1) einen neuen rothen Farbstoff. Man erhält denselben (das Natriumsalz einer Säure $C_{16}H_{12}N_2SO_4$) durch Vermischen einer Lösung von α-naphtolsulfos. Natron mit Anilinnitrat und Kaliumnitrit:

$$C_{10}H_8SO_4 + C_6H_4N_2 = C_{16}H_{12}N_2SO_4$$

Naphtolsulfosäure — Diazobenzol.

Durch Auflösen in Ammoniak, Ausfällung mit Salzsäure und wiederholtes Umkrystallisiren aus einer heifsen Mischung von Alkohol und Salzsäure erhält man die freie Säure in feinen braunrothen Nadeln, die sich in Wasser ziemlich leicht, noch leichter in Alkohol, nicht in Aether lösen. In Alkalien löst sie sich mit brauner Farbe, welche beim Ansäuern tief violett wird. Das *Natriumsalz* ist ziemlich reichlich in heifsem Wasser, weniger in heifsem Alkohol, nicht in Aether löslich; es färbt ein schönes, in's Rothe spielende Orange. Es zersetzt sich erst in hoher Temperatur unter starkem Aufblähen. Das *Silbersalz* $C_{16}H_{11}AgN_2SO_4$ (bei 100°) bildet schöne ziegelrothe Nadeln. Das *Baryumsalz* $(C_{16}H_{11}N_2SO_4)_2Ba$ und *Calciumsalz* sind ebenfalls krystallinische Niederschläge.

M. Stumpf (2) theilte eine Untersuchung über *isomere Sulfo-* und *Oxynaphtoësäuren* mit, durch welche die Arbeit von Battershall (3) wesentlich ergänzt wird. Trägt man reine α-Naphtoësäure in schwach rauchende kalte Schwefelsäure ein, schüttelt und erwärmt gelinde (auf 60 bis 70°), bis sich Alles gelöst hat und beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr trübt, so entstehen drei isomere Sulfonaphtoësäuren, welche man durch ihre Baryumsalze trennen kann. Zuerst krystallisiren Warzen, welche wesentlich aus β-Salz bestehen, dann grofse monokline Krystalle des schon von Battershall beschriebenen α-Salzes, während das γ-Salz in der Mutterlauge bleibt. Dieselbe wird

(1) Ber. 1877, 1378. — (2) Ann. Chem. 188, 1. — (3) JB. f. 1872, 614; f. 1873, 641 u. 682.

zur Hälfte genau mit Schwefelsäure ausgefällt, dann mit der anderen Hälfte vermischt, worauf sofort das schwer lösliche saure Baryumsalz der γ-Sulfonaphtoësäure ausfällt. *α-Sulfonaphtoësäure* bildet wohl ausgebildete, bei 235° unter Zersetzung schmelzende Prismen. Die Angaben Batterhall's über die freie Säure und ihre Salze fand Stumpf bestätigt. Das *saure Baryumsalz* $(C_{11}H_7SO_5)_2Ba + 2H_2O$, in obiger Weise dargestellt, ist viel leichter löslich als das neutrale und krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen. *β-Sulfonaphtoësäure* ist in Wasser löslicher als die α-Säure; beim Verdunsten im Exsiccator erhält man sie als farblose krystallinische Masse, die bei 218 bis 222° unter Zersetzung schmilzt. Das *neutrale Baryumsalz* $C_{11}H_6SO_5Ba + 3^1/_2H_2O$ krystallisirt in farblosen, glänzenden, büschelförmig gruppirten dicken Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser, aber leichter als das neutrale α-Salz. *Saures Baryumsalz* $(C_{11}H_7SO_5)_2Ba + 4H_2O$; ist in Wasser leichter löslich als das neutrale Salz. Farblose weiche voluminöse, warzenförmige Aggregate. *Neutrales Kaliumsalz* $C_{11}H_6SO_5K_2$; eine weifse krystallinische zerfliefsliche Masse. Die *γ-Sulfonaphtoësäure*, welche sich wegen der Schwerlöslichkeit des sauren Baryumsalzes am leichtesten ganz rein erhalten läfst, krystallisirt in kleinen verfilzten, leicht löslichen Nadeln. Sie schmilzt bei 182 bis 185° und zersetzt sich schon bei 187°. Das *neutrale Baryumsalz* $C_{11}H_6SO_5Ba + 1^1/_2H_2O$ ist ziemlich leicht löslich und schwer in wohl ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Das *saure Baryumsalz* $(C_{11}H_7SO_5)_2Ba + H_2O$ ist ein weifser krystallinischer Niederschlag, in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in heifsem sehr schwer löslich. Das *neutrale Kaliumsalz* $C_{11}H_6SO_5K_2$ ist sehr leicht löslich und zerfliefslich. Aus heifsem absolutem Alkohol krystallisirt es in büschelförmig vereinigten Nadeln. — Die β- oder Isonaphtoësäure löst sich in Schwefelsäure leichter als die α-Säure. *Sulfoïsonaphtoësäure* bildet eine sehr leicht lösliche krystallinische Masse, die bei 229 bis 230° unter geringer Zersetzung schmilzt. Für das *saure Baryumsalz* bestätigte Stumpf den Wassergehalt von $6^1/_2H_2O$ und denselben fand Er auch im *neutralen Baryumsalz* (langen büschelförmig grup-

pirten Nadeln). Das *neutrale Kaliumsalz* $C_{11}H_6SO_8K_2$ krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln, aus Alkohol in feinen seideglänzenden Prismen. Die Ueberführung der vorstehenden vier Sulfonaphtoësäuren der Oxynaphtoësäuren ist schon S. 801 besprochen worden.

H. M. Johnson (1) hat die Sulfogruppe in das *Anhydrobenzoyldiamidobenzol* eingeführt und von der so erhaltenen sehr zersetzlichen Säure $C_6H_5C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_3 . SO_3H$ oder $C_6H_4\langle{}^{NH}_{N}\rangle C . C_6H_4 . SO_3H$ das gut krystallisirende Baryum- und Natriumsalz dargestellt.

A. Michael und Th. H. Norton (2) erhielten durch Lösen von Paramidobenzoësäure in der eben genügenden Menge schwach rauchender Schwefelsäure (spec. Gew. 1,85) und 3- bis 4stündiges Erhitzen auf 170 bis 190° die *Diamidosulfobenziddicarbonsäure* $SO_2(C_6H_3 . NH_2 . COOH)_2$. Dieselbe schmilzt erst oberhalb 350°. Sie ist leicht löslich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in farrenkrautähnlichen Krystallbüscheln. In Alkohol und Aether ist sie viel weniger löslich, schwer in Chloroform, spurenweise in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Das *Ammoniumsalz* bildet leicht lösliche Blättchen, das *Kaliumsalz* kleine farblose Nadeln. Das *Baryumsalz* ist sehr leicht löslich. Das *Bleisalz* stellt einen weifsen, in Wasser fast vollkommen unlöslichen Niederschlag dar. Das *Silbersalz* $C_{14}H_{10}Ag_2N_2SO_6$ bildet kleine weifse, in kaltem Wasser ziemlich unlösliche Blättchen.

A. G. Ekstrand (3) machte weitere Mittheilungen über *Retensulfosäuren* (4). Die feste Masse, welche sich in der Lösung des Retens in kalter, aus gewöhnlicher und rauchender gemischter Schwefelsäure allmählich ausscheidet, ist die Doppelsäure $C_{18}H_{16}(SO_3H)_2 + 5 H_2SO_4$. Fügt man Schwefelsäure zu einer

(1) H. Hübner, Ber. 1877, 1710. — (2) Ber. 1877, 580. — (3) Bull. soc. chim. [2] 27, 361 aus Ofversigt af k. Vetenskaps Akad. Förhandlingar 1876, 63. — (4) JB. f. 1875, 658.

concentrirten Lösung von *Retendisulfosäure*, so wird diese fast rein und in krystallinischem Zustand niedergeschlagen. Aus Eisessig krystallisirt entspricht sie dann der Formel $C_{18}H_{16}(SO_3H)_2$ + 10 H_2O. Die Beschreibung der Salze zeigt einige Abweichungen von der früheren, wie nachstehende Uebersicht ergiebt :

	Formel	Löst sich in Thl. Wasser
Kaliumsalz	$C_{18}H_{16}(SO_3K)_2 + \frac{1}{2} H_2O$	5 bis 6
Natriumsalz	$C_{18}H_{16}(SO_3Na)_2 + \frac{1}{2} H_2O$	2 bis 3
Baryumsalz	$C_{18}H_{16}(SO_3)_2Ba \begin{cases} + H_2O \text{ (bei } 100^0) \\ + 6 H_2O \text{ (bei } 15^0) \end{cases}$	61
Strontiumsalz	$C_{18}H_{16}(SO_3)_2Sr + 1\frac{1}{2} H_2O$ (bei 100⁰)	25
Calciumsalz	$C_{18}H_{16}(SO_3)_2Ca \begin{cases} + 1\frac{1}{2} H_2O \text{ (bei } 100^0) \\ + 8 H_2O \text{ (bei } 15^0) \end{cases}$	21
Magnesiumsalz	$C_{18}H_{16}(SO_3)_2Mg + 2 H_2O$ (bei 100⁰)	26
Kupfersalz	$C_{18}H_{16}(SO_3)_2Cu \begin{cases} + 1\frac{1}{2} H_2O \text{ (bei } 100^0) \\ + 8 H_2O \text{ (bei } 15^0) \end{cases}$	4
Bleisalz	$C_{18}H_{16}(SO_3)_2Pb + H_2O$ (bei 100⁰)	55.

In Alkohol sind alle diese Salze unlöslich. Das *Chlorid* $C_{18}H_{16}(SO_2Cl)_2$ krystallisirt aus siedendem Eisessig in kleinen harten farblosen Prismen, die sich wenig in Aether, leicht in Benzol lösen. Es schmilzt bei 175⁰ und wird durch Wasser erst bei 160⁰ zersetzt. — *Retentrisulfosäure* wird durch Erwärmen von Reten mit rauchender Schwefelsäure oder einer Mischung dieser und englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhalten. Sie wird aus ihrer wässerigen Lösung durch Schwefelsäure *nicht* gefällt und wird beim Erkalten ihrer sehr concentrirten Lösung als krystallinische Masse erhalten, die sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Essigsäure löst. Das *Baryumsalz* $[C_{18}H_{15}(SO_3)_3]_2Ba_3 + \begin{cases} 3 H_2O \text{ (bei } 100^0) \\ 18 H_2O \text{ (bei } 15^0) \end{cases}$ zeigt je nach der Darstellung der Säure eine etwas verschiedene Form und Löslichkeit (in 16 Thl. Wasser lösliche Nadeln oder in 11 Thl. lösliche Prismen). Das *Bleisalz* $[C_{18}H_{15}(SO_3)_3]_2Pb_3 + \begin{cases} 3 H_2O \text{ (bei } 100^0) \\ 18 H_2O \text{ (bei } 15^0) \end{cases}$ bildet dünne Nadeln. — Aus der durch Schwefelsäureanhydrid entstehenden *Sulfosäure* erhielt Ekstrand drei verschiedene Barytsalze.

Organometallverbindungen.

C. Councler (1) hat den *Borsäureallyläther* (2) näher untersucht. Derselbe läfst sich direct mit 6 Atomen Brom derart verbinden, dafs man die Körper in je dem vierfachen Gewicht Tetrachlorkohlenstoff löst und die Bromlösung langsam zu der Aetherlösung tropfen läfst. Man reinigt die Verbindung durch Abdestilliren des Tetrachlorkohlenstoffs und des überschüssigen Broms, sowie Ueberleiten von trockener Kohlensäure über den bei 100° erwärmten Rückstand. Dieses *Bromadditionsproduct* $(C_3H_5Br_2O)_3B$ ist eine dickliche, über 120° zersetzliche Masse, welche durch Wasser in Borsäure und Dibrompropylalkohol (Allylalkoholdibromid) (3) zerfällt. Erwärmt man Borsäureallyläther mit einer äquivalenten Menge Zinkäthyl, so erhält man nach dem Abdestilliren und Fractioniren der in der Vorlage sich befindlichen Masse nur mit Schwierigkeit eine borhaltige, zinkfreie Flüssigkeit, deren Zusammensetzung annähernd der Formel C_3H_5B *(Borglyceryl)* entspricht. — *Isobutylborat* $[(C_4H_9O)_3B]$ entsteht nach Demselben aus Isobutylalkohol durch Erhitzen mit Borsäureanhydrid im zugeschmolzenen Glasrohr auf 160 bis 170° und wird durch Fractioniren gereinigt. Es bildet eine bei 212° siedende, durch Wasser allmählich zersetzbare Flüssigkeit.

Leitet man nach Demselben (4) Borchlorid in *Benzylalkohol*, so entsteht unter Chlorwasserstoffentbindung neben Benzylchlorid *Dibenzyl*.

Quecksilberdicymyl $(C_{10}H_{13})_2Hg$ erhält man nach E. Paternò und C. Colombo (5) ohne Schwierigkeit durch Erwärmen einer Mischung von Bromcymol und Xylol mit Natriumamalgam unter Zusatz von etwas Essigäther. Es bildet sehr feine und lange Nadeln, welche bei 134° schmelzen und sich mäfsig leicht in kochendem, sehr wenig in kaltem Alkohol lösen. In Benzol und Xylol ist es leichter löslich. Es verflüchtigt sich unzersetzt.

(1) Ber. 1877, 1655. — (2) JB. f. 1876, 344. — (3) JB. f. 1873, 327. — (4) Ber. 1877, 1657. — (5) Gazz. chim. ital. 1877, 421.

J. A. Le Bel (1) hat gezeigt, dafs das *Triäthylmethylstibin*, dem von Friedländer (2) ein Rotationsvermögen zugeschrieben wurde, im reinen Zustande ein solches nicht besitzt. Um ein solches reines Präparat darzustellen, erhitzt man zunächst den dazu in Anwendung kommenden Alkohol mit Natrium einige Zeit im Oelbade, zersetzt das gebildete Aethylat mit Wasser, verwandelt den gewonnenen reinen Alkohol in Jodäthyl und bereitet aus diesem reines Triäthylmethylstibin. Es ist wahrscheinlich, dafs das Friedländer'sche Präparat sein Rotationsvermögen einem Gehalt an rechtsdrehendem Amylalkohol verdankt, der durch das Natrium in inactiven übergeführt wird (3).

A. Aronheim (4) erhielt durch Einwirkung von in seinem gleichen Volum Ligroïn gelöstem Zinntetrachlorid auf Quecksilberdiphenyl am Rückflufskühler *Diphenylzinnchlorür* [$SnCl_2(C_6H_5)_2$] nach folgender Gleichung :

$$SnCl_4 + 2\,Hg(C_6H_5)_2 = 2\,HgC_6H_5Cl + SnCl_2(C_6H_5)_2.$$

Das neue Product wird durch Filtration der Masse, Abdestilliren von Zinnchlorid und Ligroïn aus dem Filtrat, Eingiefsen des Rückstandes in Wasser, Erwärmen damit auf 85° und schliefsliches Umkrystallisiren der erhaltenen krystallinischen Masse aus Ligroïn gereinigt. Der reine Körper zeigt trikline farblose, bei 42° schmelzende Säulen, die sich in Alkohol und Aether unverändert lösen, mit Wasser hingegen allmählich zu *Zinnphenyloxychlorid* [$Sn(C_6H_5)_2Cl.OH$] (5) zerfallen. Letzteres bildet ein in allen Lösungsmitteln lösliches, bei 187° schmelzendes Pulver, das mit Salzsäuregas wieder die Verbindung $SnCl_2(C_6H_5)_2$ erzeugt, durch Kochen mit concentrirter Salzsäure indefs, wie diese, in Zinnchlorid und Benzol zerfällt.

D. Pawlow (6) hat Seine (7) Untersuchungen über das Verhalten von *zinkorganischen Verbindungen gegen Säurechloride*

(1) Bull. soc. chim. [2] **27**, 444. — (2) JB. f. 1857, 428. — (3) JB. f. 1876, 347. — (4) Ber. 1877, 2228 (Corresp.) — (5) Im Original steht $Sn(C_6H_5)Cl.OH$. — (6) N. Petersb. Acad. Bull. **23**, 497. — (7) JB. f. 1876, 465; f. 1875, 486; f. 1874, 855.

in einer gröfseren Abhandlung vereinigt und vervollständigt. — Die Einwirkung von Zinkmethyl und Acetylchlorid geht nach der Gleichung: $Zn(CH_3)_2 + 2 C_2H_3OCl = 2 CO(CH_3)_2 + ZnCl_2$ vor sich und wird dadurch etwa 80 Proc. der theoretischen Ausbeute an *Aceton* gewonnen. Die Reaction mufs unter starker Abkühlung vorgenommen und das Endproduct durch Schnee zersetzt werden. — *Trimethylcarbinol* (1) wird am besten durch Einwirkung von $1^1/_2$ Mol. Zinkmethyl auf 1 Mol. Acetylchlorid erhalten. — Durch einen besonderen Versuch wurde dargethan, dafs die Bildung von Condensationsproducten (2) bei der Einwirkung von Zinkalkyl gegen Säurechloride nicht auf der condensirenden Wirkung von Zinkchlorid beruht.

Organische Phosphor- und Arsenverbindungen.

Nach A. Broglie (3) zerfällt *Phosphenylchlorid* beim Erhitzen auf 280° in *Diphenylphosphorchlorür* und *Phosphorchlorür*.

Nach H. Köhler und A. Michaelis (4) wird *jodwasserstoffsaures Phosphenyljodid* durch Alkohol zum Theil nach der Gleichung zersetzt (5): $C_6H_5PJ_2, HJ + 3 C_2H_5OH = C_6H_5PO_2H_2 + H_2O + 3 C_2H_5J$. — Zur Darstellung von *Phenylphosphin* (6) wird noch Phosphor enthaltendes Phosphenylchlorid unter Umschütteln nach und nach in überschüssigen Alkohol eingetragen und das Filtrat im Kohlensäurestrom destillirt. Bei 200° beginnt unter Schäumen die Destillation von Phenylphosphin; einmal im Gang, geht dieselbe ohne äufsere Erwärmung weiter. *Phenylphosphin*, über Chlorcalcium getrocknet, siedet bei 160 bis 161° und hat bei 15° das spec. Gew. 1,001. In conc. Säuren löst es sich fast nicht; von Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung oxydirt; an der Luft oxydirt es sich unter

(1) JB. f. 1872, 343. — (2) JB. f. 1876, 465. — (3) Ber. 1877, 628. — (4) Ber. 1877, 807. — (5) JB. f. 1874, 854. — (6) Daselbst.

starker Erwärmung, mit Sauerstoff verbindet es sich unter lebhafter Reaction, wenn man nicht kühlt unter Feuererscheinung zu phosphenyliger Säure. Man erhält von ihm 60 Proc. der theoretischen Ausbeute; die Reaction verläuft nach den Gleichungen: $3\,C_6H_5PO_2H_2 = 2\,C_6H_5PO_3H_2 + C_6H_5PH_2$; $2\,C_6H_5PO_3H_2 = (C_6H_5P)_2O_5H_2 + H_2O$; $C_6H_5PO_3H_2 = C_6H_6 + PO_3H$. — *Phenylphosphoniumjodür*, im Jodwasserstoffstrom sublimirt, bildet weiſse, bei 138° schmelzende Nadeln, welche beim Erhitzen in indifferentem Gas in ihre Componenten zerfallen. — *Phenylphosphoniumplatinchlorid* $(C_6H_5PH_3Cl)_2PtCl_4$ krystallisirt in gelben, in Wasser fast unlöslichen Nadeln, die beim Erwärmen harzartig werden. — *Schwefel* wirkt ähnlich wie Sauerstoff auf Phenylphosphin; bei 100° im Wasserstoffstrom vereinigen sie sich zu *Triphosphenylsulfid* $(C_6H_5P)_3S$, bei 138° schmelzende, in Aether unlösliche, in Salpetersäure unter heftiger Reaction lösliche Krystalle, und zu *Phenylphosphinsulfid* $C_6H_5PH_2S$. Letzteres ist eine dicke, gelbe, in Aether, Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die von Salpetersäure lebhaft angegriffen wird. Bei längerem Erhitzen zerfällt sie in *Isophosphenylsulfid* (dieser Bericht Seite 872), Phenylphosphin und Schwefelwasserstoff. — *Diphosphenyl (Phosphobenzol)* $C_6H_5P{=}PC_6H_5$ wird aus *Phosphenylchlorid* und *Phenylphosphin* bei sehr gelindem Erwärmen im Wasserstoffstrom erhalten. Es ist ein schwach gelbes, in heiſsem Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, in heiſsem Benzol leicht lösliches Pulver, welches bei 149 bis 150° schmilzt; längere Zeit über diese Temperatur erhitzt verwandelt es sich zum Theil in eine zähe, klebrige Masse, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure *Diphenylphosphinsäure* liefert. Phosphobenzol verwandelt sich an der Luft zu *Diphosphenyloxyd* oder *Oxyphosphobenzol* $(C_6H_5P)_2O$. Chlor wirkt unter Feuererscheinung auf Phosphobenzol ein; mit Kohlensäure verdünntes Chlor verwandelt es in Phosphenylchlorid; aus Oxyphosphobenzol entstehen Phosphenylchlorid und Phosphenyloxychlorid. Von Salpetersäure wird Phosphobenzol zu phosphenyliger oder zu Phosphenylsäure oxydirt, durch Salzsäure in Phenylphosphin und phosphenylige Säure verwandelt, von conc. Schwefelsäure

unter Entwicklung schwefliger Säure angegriffen. Verdünnte Schwefelsäure und Alkalien wirken nicht auf Phosphobenzol; durch Zink und Schwefelsäure entsteht aus diesem nicht Phenylphosphin. — *Dimethylphosphin* und *Phosphenylchlorid* setzen sich unter Erwärmung zu *Methylphosphenylchlorid* $C_6H_5PClCH_3$ um. Dasselbe besteht aus einer gelben krystallinischen, bei 160° schmelzenden Masse, welche von Wasser langsam, von Chlor unter Feuererscheinung angegriffen wird.

A. Michaelis (1) erhielt durch einstündiges Erhitzen am Rückflufskühler von *Quecksilberdiphenyl* (35 g) und *Phosphenylchlorid* (30 g) *Diphenylphosphorchlorür* $(C_6H_5)_2PCl$, eine farblose, über 300° siedende Flüssigkeit, die, gegen Wasser ziemlich beständig, an der Luft durch Oxydation in Diphenylphosphinsäure übergeht. *Diphenylphosphortrichlorid* $(C_6H_5)_2PCl_3$, aus der vorigen Verbindung durch Chlor erhalten, wird durch Wasser in Diphenylphosphinsäure übergeführt, deren Schmelzp. bei 190° liegt (2).

H. Köhler und A. Michaelis (3) stellten aus *Phosphenylchlorid* und *Natriumalkoholat* *Phosphenyläther* $C_6H_5P(OC_2H_5)_2$ dar. Die Reaction ist eine lebhafte; das Alkoholat wird zweckmäfsig mit Aether übergossen und das Chlorid nach und nach zugefügt, indem man die Retorte gut kühlt. Der Phosphenyläther siedet bei 235°, ist farblos, leicht beweglich, besitzt einen furchtbaren Geruch und hat bei 16° das spec. Gew. 1,032. Er löst sich in Wasser nicht; nach und nach wird er von demselben in Alkohol und sauren Phosphenyläther zersetzt; der letztere, $C_6H_5P(OH)(OC_2H_5)$ bildet mit Wasser ein unbeständiges, aus schuppigen Krystallen bestehendes Hydrat, welches schon über Schwefelsäure, indem es flüssig wird, sein Wasser wieder verliert. Der saure Aether riecht angenehm aromatisch. Durch längeres Stehen mit Wasser wird er in phosphenylige Säure zersetzt. — Alkohol und Phosphenylchlorid reagiren nach folgender Gleichung aufeinander:

$$C_6H_5PCl_2 + 2\,C_2H_5OH = C_6H_5PO_2H_2 + 2\,C_2H_5Cl.$$

(1) Ber. 1877, 627. — (2) JB. f. 1875, 751. — (3) Ber. 1877, 816.

H. Köhler und A. Michaelis (1) fanden, dafs bei Einwirkung von trockenem *Schwefelwasserstoff* auf bis beinahe zum Sieden erhitztes *Phosphenylchlorid* eine Verbindung C_6H_5PS entsteht, welche, dem Phenylphosphinsulfid sehr ähnlich, eine farblose, dicke, unangenehm riechende Flüssigkeit bildet und die *Isophosphenylsulfid* genannt wurde. Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert sie *Diphenylphosphinsäure* neben Phosphorsäure; hiernach ist ihre Constitution wohl die folgende: $(C_6H_5)_2P$-S-PS. Neben dem Isophosphenylsulfid, welches in Aether leicht löslich ist, bildet sich eine aus warmem Aether in weifsen Krystallen vom Schmelzpunkt 192 bis 193° krystallisirende Verbindung, die bei der Oxydation Diphenylphosphinsäure liefert. Ihrer Zusammensetzung nach ist sie ein *Tetraphenylphosphortrisulfid* : $P_2S_3(C_6H_5)_4$.

A. Michaelis und E. Benzinger (2) veröffentlichen ausführlicher Ihre Untersuchungen über *substituirte Phosphenylsäuren* (3). — Lösungen von *nitrophosphenylsaurem Natrium* geben mit Bleiacetat einen weifsen, mit Eisenchlorid einen röthlichen, mit Kupfersulfat beim Erwärmen einen grünen flockigen, mit Kobaltnitrat einen violetten Niederschlag, mit Wismuth-, Quecksilberoxyd- und Zinklösungen weifse Niederschläge. — *Amidophosphenylsaures Natrium* $C_6H_4(NH_2)PO_3Na_2 + 3H_2O$, bei der Reduction von Nitrophosphenylsäure mit Natriumamalgam erhalten, krystallisirt in weifsen Prismen, die beim Stehen über Schwefelsäure verwittern. — *Diazophosphenylsaures Blei* $C_6H_4N_2O_3PbO_3P$ ist ein gelbes Pulver.

Nach A. Michaelis (4) erstarrt *Phenylarsentetrachlorid* (5) rasch unter 0°, langsam bei gewöhnlicher Temperatur und schmilzt dann erst bei 45°; einmal geschmolzen bleibt es lange flüssig. An der Luft verwandelt es sich in *Phenylarsenoxychlorid* $C_6H_5AsOCl_2$. Auf organische Säuren wirkt es chlorirend, aus Essigsäure z. B. entsteht *Monochloressigsäure*; hierbei redu-

(1) Ber. 1877, 815. — (2) Ann. Chem. 188, 275. — (3) JB. f. 1875, 749; f. 1876, 796. — (4) Ber. 1877, 622. — (5) JB. f. 1876, 800.

cirt es sich zu Phenylarsendichlorid. Schweflige Säure läfst es unverändert; beim Erhitzen, vorzüglich im Kohlensäurestrom, spaltet es sich in Dichlorid und Chlor. Auf 150° im geschlossenen Rohr erwärmt zerfällt das Tetrachlorid in *Monochlorbenzol* und Arsenchlorür. Ein Chlorobromid liefs sich nicht erhalten; durch überschüssiges Brom wird das Tetrabromid in *Paradibrombenzol*, Arsenbromodichlorür und Bromwasserstoff zerlegt. — *Phenylarsenoxyd* C_6H_5AsO entsteht bei Einwirkung von Natriumcarbonat auf *Phenylarsenchlorür*; es krystallisirt aus Alkohol in Krusten, riecht anisähnlich, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und reizt dampfförmig die Nasenschleimhäute recht stark. In Wasser ist es unlöslich, von kaltem Alkohol wird es schwer, von heifsem und von Benzol leicht aufgenommen. Durch Salzsäure wird es in Phenylarsenchlorür zurückgeführt, aus welchem es auch entsteht, wenn man durch dasselbe unter Erwärmen feuchte Kohlensäure leitet. In Ammoniak ist es kaum, in Natronlauge leicht löslich und wird durch verdünnte Säuren daraus wieder gefällt. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt spaltet sich Phenylarsenoxyd in *Triphenylarsin* und arsenige Säure. — *Phenylarsenoxychlorid* $C_6H_5AsOCl_2$ entsteht aus dem Tetrachlorid und der äquivalenten Menge Wasser, leichter läfst es sich aus *Phenylarsenoxyd* und *Chlor* erhalten; es ist weifs, krystallinisch, schwach rauchend, vom Schmelzp. ca. 100° und geht an der Luft sowie durch Wasser in Phenylarsinsäure über. Im geschlossenen Rohr zerfällt es bei 120° in *Monochlorbenzol* und Arsenoxychlorür. — Phenylarsenchlorür und Sauerstoff verbinden sich nicht. — Bei Einwirkung von *Brom* auf *Phenylarsenoxyd* entstehen *Phenylarsenoxybromid*, *Monobrombenzol* und *Arsenoxybromür*. — *Phenylarsenbromür*, aus dem Oxyd und conc. Bromwasserstoffsäure erhalten, ist eine farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei 285° nicht ganz unzersetzt siedet, bei 15° das spec. Gew. 2,0983 besitzt und durch Brom in Monobrombenzol und Arsenbromür zerlegt wird. — *Diäthylphenylarsin* $AsC_6H_5(C_2H_5)_2$ bildet sich bei Einwirkung von *Zinkäthyl* auf in Aether oder Benzol gelöstes *Phenylarsenchlorür*. Das Reactionsproduct wird verdunstet,

der rückbleibende Syrup mit Kalihydrat behandelt und das Arsin über Chlorcalcium getrocknet. Die stark lichtbrechende, schwach, aber unangenehm riechende Flüssigkeit siedet bei 240°; mit Chlor bildet sie ein krystallisirendes *Dichlorid*, mit Jodäthyl bei 100° *Triäthylphenylarsoniumjodid*; letzteres besteht aus derben, in Wasser leicht löslichen Nadeln. — *Monophenylarsinsäureanhydrid* $C_6H_5AsO_2$, aus Monophenylarsinsäure durch Erhitzen auf 140° dargestellt, ist ein weifses amorphes Pulver, welches bei höherer Temperatur unter Abscheidung von Kohle sich zersetzt. An der Luft ist es beständig, durch Wasser wird es in Monophenylarsinsäure zurückgeführt; durch Zink und Salzsäure scheint es reducirt zu werden.

Alkaloïde.

S. M. Jörgensen (1) beschreibt eine neue Reihe von *Acidperjodiden* der *Alkaloïde* (2), die gleichzeitig Seleniate, Phosphate oder Salze anderer anorganischer und organischer Säuren sind. *Perjodidseleniate* stellt Er dar, indem Er die Seleniate der Alkaloïde mit dem Gemisch von weingeistiger Jodlösung und Jodwasserstoffsäure zusammenbringt. Würde letztere für sich der Alkaloïdlösung zugefügt, so könnte sich Selen abscheiden. *Selensäureherapathit* $4\ C_{20}H_{24}N_2O_2,\ 3\ H_2SeO_4,\ 2\,HJ,\ J_4$ entsteht aus den berechneten Mengen der Bestandtheile in heifser weingeistiger Lösung, ist dem gewöhnlichen Herapathit sehr ähnlich und mit demselben isomorph, in Weingeist schwerer löslich als dieser, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform. Die weingeistige Lösung mit Quecksilber geschüttelt liefert keine Spur Quecksilberjodür, sondern ein farbloses Jodiddoppelsalz, dem der Schwefelsäureverbindung überaus ähnlich. Mit Jodtinctur in weingeistiger Lösung behandelt

(1) J. pr. Chem. [2] 15, 65, 418. — (2) Siehe JB. f. 1876, 814 u. f.

giebt es eine wahrscheinlich dem drittenChininperjodidsulfat analoge Verbindung in bronzegelben Nadeln; letztere in heifsem Weingeist gelöst setzen sich in eine olivengraue Verbindung um, dem zweiten Chininperjodidsulfat (1) ähnlich. Die Mutterlauge des dritten Sulfats mit reichlicher Jodtinctur versetzt liefert lange grünlich-schwarze Nadeln, der siebenten Chininverbindung entsprechend zusammengesetzt. *Chinidinperjodidseleniate* (2); 1) $2 C_{20}H_{24}N_2O_2$, H_2SeO_4, 2HJ, J_4. Aus unzureichendem Jod, aber sonst berechneten Mengen bereitet, krystallisirt es in rhombischen rothbraunen Prismen, dem Sulfat ähnlich. Optische Wirkung ∥ heller, + dunkler braun. Mit Quecksilber geschüttelt liefert es in weingeistiger Lösung ein Jodiddoppelsalz, das in unzureichendem Weingeist erhitzt nicht schmilzt, wie das aus dem Sulfat gebildete. 2) $4 C_{20}H_{24}N_2O_2$, $4 H_2SeO_4$, 3 HJ, J_{10} wird ganz so wie das zweite Chininperjodidsulfat (3) dargestellt und ist letzterem auch sehr ähnlich, die Krystalle sind nur etwas dunkler. Polarisation kräftig : ∥ undurchsichtig, + hell olivengelb. Mit Quecksilber geschüttelt liefert es ein unter Weingeist beim Erwärmen schmelzendes Jodiddoppelsalz, das amorph wiedererstarrt. Die Formel obiger Verbindung dürfte

$$\mathrm{MH.HJ.}\begin{matrix} J_2.J_2JHM & H \\ & Ch \quad SeO_4 \\ J_2.J_2JHM & H \end{matrix} \text{(4)}$$

sein. Dafür spricht, dafs ihre weingeistige Lösung beim Schütteln schwarze Krystalle der Zusammensetzung

$$J_2\begin{matrix} J_2.J.HM \\ \qquad Ch \\ J_2.J.HM \end{matrix}$$

giebt. — *Cinchoninperjodidseleniat* $2 C_{20}H_{24}N_2O$, H_2SeO_4, 2HJ, J_6 entsteht analog dem dritten Cinchoninsulfat (5) und ist ihm auch sehr ähnlich. *Cinchonidinperjodidseleniate* : 1) $12 C_{20}H_{24}N_2O$, $9 H_2SeO_4$, 8HJ, J_{24}, $8 H_2O$ wird dargestellt wie das Sulfat, mufs nur mit starkem Alkohol gewaschen werden und ist jenem sehr

(1) JB. f. 1876, 816. — (2) Aus Pasteur's Chinidin. — (3) JB. f. 1876, 816. — (4) M = $C_{20}H_{24}N_2O_2H.SeO_4$, Ch = $C_{20}H_{24}N_2O$. — (5) JB. f. 1876, 818.

ähnlich. Optisches Verhalten : ‖ undurchsichtig, + sehr schwach olivengrünlich. 2) $2 C_{20}H_{24}N_2O$, SeH_2O_4, HJ, J_4, H_2O entsteht aus der vorigen Verbindung durch Einwirkung schwachen Alkohols, indem SeH_2O_4 und HJ frei werden. Es kann aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt werden, bildet rothbraune Nadeln, die dem vierten Sulfat (1) in jeder Beziehung ähnlich sich verhalten. *Andere Acidperjodide. Cinchonidinperjodidphosphat* $2 C_{20}H_{24}N_2O$, $2 PH_3O_4$, HJ, J_4, schiefst aus der weingeistigen Lösung der berechneten Mengen in dunkelbraunen glänzenden langen Nadeln mit bläulichem Reflex an, die schwach polarisirend, ‖ heller, + dunklerbraun wirken. Es enthält unverändertes Cinchonidin. Die heifse weingeistige Lösung mit Quecksilber geschüttelt giebt Quecksilberjodür, aufserdem entsteht Doppelsalz. Es besteht wenigstens noch ein Perjodidphosphat des Cinchonidins, welches unter nicht genau festgestellten Bedingungen erhalten, dunkelbraune Blätter mit violettem Reflex darstellte und $4 C_{20}H_{24}N_2O$, $3 PH_3O_4$, 4 HJ, J_{12} sein könnte. *Cinchoninperjodidarseniat* $2 C_{20}H_{24}N_2O$, $2 AsH_3O_4$, HJ, J_4 ist dem entsprechenden Phosphat überaus ähnlich. *Cinchoninperjodidoxalat* $4 C_{20}H_{24}N_2O$, $2 C_2H_2O_4$, 4 HJ, J_{10} entsteht, wenn 1 Mol. Cinchonin in 20 ccm Normaloxalsäure darauf Weingeist gelöst und mit 1 Mol. HJ und 3 Atomen J versetzt wird. Am reinsten ist es aus verdünnten Lösungen zu erhalten; es stellt schwarze glänzende, anscheinend rhombische Prismen dar, die in der Regel ganz undurchsichtig sind. Seine rationelle Formel ist wahrscheinlich

$$(J_2 . J . HCiH . O . C_2O_2 . O . HCiH . J . J_2)_2J_2 \ (2).$$

Mit Quecksilber geschüttelt entsteht Jodür und Doppelsalz, letzteres in undeutlichen gelben Körnern. *Cinchonidinperjodidoxalat* $2 C_{20}H_{24}N_2O$, $C_2H_2O_4$, 2 HJ, J_4 entsteht aus der heifsen weingeistigen Lösung der berechneten Mengen in dünnen rothbraunen Nadeln. Polarisation ‖ gelb bis braun, + braun bis undurchsichtig. Rationelle Formel :

$$J_2 . J . HCiH . O . C_2O_2 . O . HCiH . J . J_2 \ (2).$$

(1) JB. f. 1876, 818. — (2) Ci = $C_{20}H_{24}N_2O$.

Es liefert mit Quecksilber kein Jodür, sondern nur Doppelsalz in feinen blaſsgelben Nadeln. *Methylchininoxalate* scheinen einige zu bestehen, jedoch in physikalischen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen einander sehr ähnlich zu sein, zwei in schwarzen Prismen anschieſsende Verbindungen dürften sein $2 C_{20}H_{24}N_2O_2 . CH_3J$, $2 C_2H_2O_4$, J_5 und $2 C_{20}H_{24}N_2O_2 . CH_3J$, $2 C_2H_2O_4$, J_6. *Cinchonidinperjodidtartrat* $2 C_{20}H_{24}N_2O$, $C_4H_6O_6$, HJ, J_2 entsteht, wenn 1 Mol. Cinchonin mit mindestens 2 Mol. Weinsäure, 1 Mol. JH in 100 ccm starkem Weingeist gelöst und mit 1 Atom J versetzt werden. Es bildet dünne lange Prismen von rothbrauner Farbe, die mit Quecksilber kein Jodür, wohl aber ein öliges gelbes gummöses Doppelsalz liefern. *Chininperjodidchlorhydrate* : 1) $3 C_{20}H_{24}N_2O_2$, SHCl, 4HJ, J_{10} krystallisirt in schwarzgrünen flachen Nadeln, wenn reines Chinin (1 Mol.) mit sehr überschüssiger schwacher Salzsäure und Weingeist erhitzt und hierzu eine weingeistige Lösung von 2 Mol. J zugefügt wird. Die Krystalle polarisiren kräftig : || braun bis braungelb, + undurchsichtig. Mit Quecksilber geschüttelt bildet es viel Jodür, sowie ein amorphes Doppelsalz. Das eigenthümliche Verhalten gegen Natriumhyposulfit siehe in der Originalabhandlung. 2) $4 C_{20}H_{24}N_2O_2 . 3 HCl$, 5HJ, J_4 (1) bildet sich in hellbraunen Krystallen, wenn 1 Mol. Chinin mit 3 Mol. ClH und 3 Mol. JK zusammen in Lösung gebracht werden. Es muſs rasch abfiltrirt und getrocknet werden. Das Polarisationsvermögen ist sehr schwach. Trocken schmilzt es erst über 100°, doch leicht unter siedendem Wasser unter Freiwerden von Jod. *Cinchoninperjodidchlorhydrat* (1) $2 C_{20}H_{24}N_2O$, HCl, 3HJ, J_4 wird analog der vorigen Chininverbindung in langen braunen glänzenden Prismen erhalten. Mit Queckilber liefert es kein Jodür, dafür ein öliges blaſsgelbes Quecksilberdoppelsalz. Jörgensen hat schlieſslich noch ein *Purpureokobaltchloridperjodidsulfat* dargestellt, indem Er das nach der Vorschrift von Gibbs und

(1) Schon im JB. f. 1869, 716 aus Ber 1869, 460 beschrieben, wo die Formel der Chininverbindung durch Druckfehler falsch angegeben ist.

Genth (1) erzeugte *saure Purpureokobaltsulfat* (nach Jörgensen bilden sich übrigens unter diesen Umständen drei Salze, ein saures und zwei neutrale, die aber stets auf $10\,NH_3, Co_2$ 2 Atome Chlor enthalten) in schwefelsäurehaltigem Wasser löste und hierauf Jod in Jodwasserstoff gelöst zusetzte. Die Verbindung bildet große dunkelolivengrüne metallglänzende Blätter, die ∥ hell olivengrün lichtbräunlich polarisiren, + undurchsichtig sind. Die Formel derselben dürfte sein :

$$(10\,NH_3,\ Co_2)_2\begin{cases}(O\,.\,SO_2O)_2\\(J\,.\,(J_2)_2J)\\(Cl_2)_2.\end{cases}$$

Eine ähnliche *Verbindung* des *Radicals* $4\,NH_3$, *Pt* bildet sich wahrscheinlich beim Auflösen von Platodiammoniumchlorid in wenig Wasser, Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und Eingießen von Jodtinctur in die heiße Flüssigkeit. Von dem zuerst anschießenden Platindiammoniumjodid abfiltrirt, fallen hellolivengelbe lange Nadeln der obigen vermutheten Verbindung heraus, die darum chlorhaltig sein dürfte, weil reines Platodiammoniumsulfat sie nicht liefert. Jörgensen schließt Seine erschöpfenden Untersuchungen mit einer Betrachtung der den *Acidperjodiden* zukommenden *Constitution*, aus der Folgendes erwähnt sein mag. In derselben ist Jod in zwei Formen enthalten, als Jodwasserstoff und als freieres Jod, das passend molekulares Jod heißen kann, da es manche Eigenschaften des freien Jods theilt, es wirkt u. a. auf polarisirtes Licht, wie der Turmalin, eine Eigenthümlichkeit, die Jörgensen für das krystallisirte Jod nachweist. Die Acidperjodide enthalten das Jod gleichsam in verdünntem Zustand und an verschiedenen Stellen, darum ist ihr gleichartiges Verhalten ausgeprägter. Sie brauchen aber deshalb noch nicht als additionelle Verbindungen aufgefaßt werden und Jörgensen liefert den Nachweis, daß z. B. im Jodplatincyankalium $Pt\,.\,J_2Cy_4K_2$ das Jod alle Eigenschaften des

(1) JB. f. 1857, 241.

molekularen Jods zeigt, trotzdem es bestimmt kein additionelles Jod ist. Ein Auszug der eingehenden und mit zum Theil neuen Untersuchungen über Platinbasen ausgestatteten Darstellung ist nicht thunlich, ebenso nicht bezüglich der *Krystallformen niedrigerer und höherer Jodide.* Es genüge anzuführen, daſs in letzterer Beziehung *Strychnin, Brucin, Cinchonin, Chinin, Chinidin, Atropin, Tarconin* (1), endlich *Quecksilber und Kupferammoniak*verbindungen untersucht wurden.

R. Laiblin (2) hat *Nicotin* mit Kaliumpermanganat oxydirt. Das von Ihm selbst bereitete Alkaloïd siedete vollständig zwischen 240 und 242° (uncorr. Thermometer im Dampf). Am glattesten ging der Proceſs vor sich, als 10 g in 500 g Wasser gelöstes Nicotin unter Umschütteln mit einer Lösung von 65 g Kaliumpermanganat in 2000 g Wasser versetzt wurden, wobei schlieſslich am Wasserbade erwärmt wurde, in der Kälte aber Entfärbung nicht mehr eintrat. Das nahezu farblose Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in Alkohol heiſs gelöst, die vom kohlens. Kali abfiltrirte Lösung eingedampft, giebt endlich ein organisches Kalisalz, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt äuſserst hygroskopische, weiſse, fettig glänzende Blätter darstellt. Als die concentrirte Lösung desselben mit Silbernitrat versetzt, der entstehende flockige Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingeengt wurde, schossen gelbliche Nadeln an, die aus Wasser farblos krystallisirten, bei 225 bis 227° (uncorr.) sich verflüchtigten und eine Säure der Formel $C_6H_5NO_2$ darstellten. Diese Säure ist identisch mit der *Nicotinsäure* von Weidel (3) und hat dieselbe Zusammensetzung wie die Säure, die Huber (4) durch Oxydation des Nicotins mit Chromsäuremischung erhielt. Obige Formel wurde durch zahlreiche Analysen der freien Säure, ihrer Platindoppelverbindung und Salzsäureverbindung, des Kali-, Kalk- und Silbersalzes festgestellt. Das *Kalisalz* $C_6H_4KNO_2$ wurde wasserfrei befunden, das *Kalksalz*

(1) JB. f. 1869, 715. — (2) Ber. 1877, 2136. — (3) JB. f. 1872, 750. — (4) JB. f. 1867, 516.

$(C_6H_4NO_2)_2Ca + 5H_2O$ beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung in grofsen Krystallen erhalten, die schwer verwittern, das Krystallwasser jedoch bei 115° verlieren. Die *Platindoppelverbindung* $(C_6H_5NO_2)_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ stellt ungemein grofs ausgebildete Krystalle dar, die bei 115° getrocknet wasserfrei sind. Das *Silbersalz* $C_6H_4AgNO_2$ hat nur nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser constante Zusammensetzung. Die Salze der Nicotinsäure mit Kalk destillirt liefern viel *Pyridin* (20 g nicht entwässertes Kalksalz 5 g Pyridin) und ist *Nicotinsäure* demnach *Pyridincarbonsäure* C_5H_4N-COOH.

Nach Legrip und A. Petit (1) ist die vortheilhafteste Darstellungsmethode des *Caffeïns* aus *Thee* und *Guarana*, das gepulverte Material mit dem doppelten Gewicht kochenden Wassers einige Zeit warm zu digeriren, sodann im feuchten Zustande im Extractionsapparate mit Chloroform zu behandeln, welches das Alkaloïd aufnimmt, während die Gerbsäure vom Wasser zurückgehalten wird. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibt ein Gemenge von Fett und Caffeïn, das, aus kochendem Wasser unter Zusatz von wenig Thierkohle krystallisirt, farblose Krystalle der Pflanzenbase liefert.

P. Cazeneuve und O. Caillol (2) geben folgende Vorschrift für die Extraction von *Caffeïn*. 1 Thl. schwarzer Thee wird mit 4 Thl. kochendem Wasser übergossen; wenn die Blätter aufgeweicht sind, fügt man 1 Thl. gelöschten Kalk zu, mischt und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne. Die Masse wird mit Chloroform ausgezogen, das letztere abdestillirt, der Rückstand mit heifsem Wasser behandelt, die Lösung filtrirt und eingedampft.

Dingl. pol. J. (3) liefert eine Darstellung über Versuche, die *Opiumgewinnung* in Deutschland und Oesterreich einzufüh-

(1) Bull. soc. chim. [2] **27**, 290. — (2) Bull. soc. chim. [2] **27**, 199. — (3) Dingl. pol. J. **223**, 547.

ren, in der gleichzeitig die Schwierigkeiten jener besprochen werden.

E. Schmidt (1) hat, um sich entgegenstehende Angaben von Pelletier (2) und Winkler (3) aufzuklären, das *jodwasserstoffsaure Morphin* durch Sättigung der freien Base sowie durch Umsetzung von essigsaurem Morphin und Jodkalium dargestellt und stets in langen seideglänzenden, zu Rosetten gruppirten Nadeln erhalten, deren Zusammensetzung $C_{17}H_{10}NO_3 . HJ + 2 H_2O$ ist. Das Krystallwasser entweicht bei 100° und wird beim Stehen an der Luft wieder aufgenommen. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem löslich. Das *bromwasserstoffsaure Morphin*, durch Sättigung von Bromwasserstoffsäure dargestellt, ist nach der Formel $C_{17}H_{10}NO_3 . BrH + 2 H_2O$ zusammengesetzt und dem Jodhydrat sehr ähnlich.

E. F. Teschemacher (4) beschreibt eine *Bestimmungsmethode* des *Morphiums* im *Opium*, bezüglich deren auf die Originalabhandlung verwiesen sei.

D. Lindo (5) beschreibt ziemlich umständlich die Reaction von *Morphium* und dessen Salzen mit *oxydirenden Agentien*. Es mufs nach Ihm der zu prüfenden Substanz zunächst Schwefelsäure, dann erst Wasser und endlich das betreffende Agens zugesetzt werden. Salpetersäure, Jodsäure, Ferridcyankalium, chromsaures Kalium, Mangan-, Blei- und andere Dioxyde liefern dann bei schwachem Erwärmen eine tiefrothe Färbung, auch bei minimaler Morphiummenge. Die Oxydationsmittel sollen womöglich in festem Zustand zugesetzt werden. Jodsäure ist am besten zu empfehlen.

D. Datt (6) bemerkt hierzu, dafs die beschriebenen *Reactionen* wenigstens mit Salpetersäure und Kaliumdichromat nicht nur bei *Morphium-*, sondern auch *Narcotin-* und *Codeïn*salzen eintreten, wohingegen *Thebaïn*, *Papaverin* und *Narceïn* sie nicht zeigen.

(1) Ber. 1877, 194; Arch. Pharm. [3] **11**, 42. — (2) Gmelin, org. Chem. **7**, 1341. — (3) JB. f. 1850, 423. — (4) Chem. News **35**, 47. — (5) Chem. News **36**, 228. — (6) Chem. News **36**, 255.

A. Arzruni (1) hat Krystalle des *Codeïns,* die von Flückiger durch Umkrystallisiren der bei 100° getrockneten Verbindung aus Schwefelkohlenstoff erhalten wurden, untersucht. Dieselben sind durchsichtig gelblich, stark lichtbrechend und gehören dem rhombischen Systeme mit hemiëdrisch-sphenoëdrischer Ausbildung an. a : b : c = 0,9298 : 1 : 0,5087. Optische Achsenebene ist 0P.

C. R. A. Wright (2) hat vergebens das *Cotarnin* zu spalten versucht, ebenso wie Ihm die *Synthese* des *Narcotins* aus Hydrocotarnin und Opiansäure nicht gelang. — *Hydrocotarninhydrobromid* mit Brom giebt folgende Zersetzungsproducte :

1. $C_{12}H_{15}NO_3$, HBr + Br_2 = HBr + $C_{12}H_{14}BrNO_3$, HBr
Bromhydrocotarninhydrobromid.

2. $C_{12}H_{14}BrNO_3$, HBr + Br_2 = 2 HBr + $C_{12}H_{12}BrNO_3$, HBr
Bromcotarninhydrobromid.

3. $C_{12}H_{12}BrNO_3$, HBr + Br_2 = $C_{12}H_{12}Br_3NO_3$, HBr
Tribromhydrocotarninhydrobromid.

Der Bildung der ersten zwei Körper geht die Bildung der nicht beständigen Additionsproducte $C_{12}H_{15}Br_2NO_3$. HBr und $C_{12}H_{14}Br_3NO_3$.HBr voraus. Das dritte Additionsproduct, *Tribromhydrocotarninhydrobromid*, bildet gut charakterisirte beständige Krystalle. *Bromhydrocotarnin* und *Bromcotarnin* sind in den allgemeinen Eigenschaften dem Hydrocotarnin resp. dem Cotarnin ähnlich. Das erste ist wasserfrei, schmilzt bei 76°, das zweite ist $C_{12}H_{12}BrNO_3 + H_2O$ und verliert bei 100° Wasser unter Zersetzung. Sein Hydrobromid krystallisirt gut, ist leicht löslich in Wasser und hat die Formel $C_{12}H_{12}BrNO_3HBr + H_2O$. Das des ersten ist schwer löslich in Wasser und wasserfrei. Wenn das Bromcotarninhydrobromid über 200° erhitzt wird, schmilzt es, giebt BrH ab und einen brennbaren Dampf (wahrscheinlich CH_3Br) und bildet eine geringe Menge des Bromids einer neuen Base,

(1) Zeitschr. Kryst. **1**, 302. — (2) Chem. Soc., J. 1877, **2**, 525.

Tarconin $C_{11}H_9NO_3$ und eine grofse Menge einer indigblauen Substanz, d. i. dem Hydrobromid der *Base* $C_{20}H_{14}N_2O_6$. Diese und ihre Salze sind unlöslich in Wasser, Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroleum, in kochendem Anilin und Eisessig etwas löslich zu dunkelblauen Flüssigkeiten. Conc. Schwefelsäure löst sie und bildet das Sulfat $(C_{20}H_{14}N_2O_6)_2H_2SO_4$. Dessen Lösung hat eine Farbe, die dem Magentaroth gleicht, eben so schön und kräftig tingirend ist. Das *Tribromhydrocotarninhydrobromid* schmilzt bei 200° und zerfällt dabei nach der Gleichung

$$C_{12}H_{12}Br_3NO_3, HBr = HBr + CH_3Br + C_{11}H_8BrNO_3, HBr$$

in Bromwasserstoffsäure, Methylbromid und *Bromtarconinhydramid*. Das Bromtarconin bildet feine scharlachrothe Krystalle, $C_{11}H_8BrNO_3 + 2H_2O$, die bei 100° wasserfrei und carmoisinroth werden. Sodann aus völlig absolutem Alkohol umkrystallisirt fallen sie wieder carmoisinroth heraus, aber scharlachroth, wenn die geringste Spur Feuchtigkeit zugegen ist. Die Salze sind schwach gelb gefärbt, gut krystallisirt und wenig löslich in kaltem Wasser. Das *Hydrobromid* und *Chlorhydrat* enthalten je $2H_2O$. Das *Cotarninhydrobromid* $C_{12}H_{13}NO_3$, HBr + $2H_2O$ ist in Wasser sehr löslich, giebt mit Br als Additionsproduct *Dibromhydrocotarninhydrobromid* $C_{12}H_{13}Br_2NO_3$, HBr, welches weiter mit Brom behandelt das *Tribromhydrocotarninhydrobromid* liefert, identisch mit jenem, das aus Hydrocotarnin entsteht. Bei der Einwirkung von Wasser spaltet sich das Dibromhydrocotarninhydrobromid in Bromwasserstoffsäure und Bromcotarninhydrobromid. Das *Bromcotarnin* nimmt mit Zink und Salzsäure behandelt 2 H auf und geht in *Bromhydrocotarnin* über, das identisch mit dem aus Hydrocotarnin darstelbaren ist. — *Opiansäure* mit viel JH behandelt liefert fast die theoretische Ausbeute an Methyljodid, entsprechend der Formelgleichung

$$\underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5} + 2\,HJ = 2\,CH_3J + \underset{\text{Noropiansäure}}{C_8H_6O_5}.$$

Die *Noropiansäure* krystallisirt mit $2H_2O$ und ist isomer mit der Isonoropiansäure (1) von Tiemann.

(1) Dieser JB. S. 773.

E. Johanson (1) hat die Brauchbarkeit der von J. C. B. Moens (2) veröffentlichten Methode der Bestimmung und Trennung der *Alkaloïde* in *Chinarinden* geprüft und ungünstige Resultate erhalten. Die ausführliche Arbeit behandelt die Fehlerquellen der Methode, sowie die Möglichkeit, Correctionen anzubringen.

O. Hesse (3) veröffentlicht eine chinologische Uebersicht, die bezüglich der bekannteren Chinaalkaloïde hauptsächlich Bekanntes wiedergiebt, dann aber Angaben über von Ihm neu dargestellte Basen enthält. Zur Prüfung des *Chinin*sulfats empfiehlt Er die Methode von Kerner (4). *Diconchinin* $C_{40}H_{46}N_4O_3$ ist der wesentlichste Bestandtheil des Chinoïdins, das übrigens 2 Proc. C mehr enthält als die Liebig'sche Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$ verlangt. Es ist im Wesentlichen das *amorphe Alkaloïd* der Chinarinden. Es bildet nur amorphe Salze, fluorescirt wie Chinin, ist rechtsdrehend und zeigt auch die grüne Chlorreaction. Es bildet kein Chinicin. *Cinchonidin* fluorescirt in schwefelsaurer Lösung nicht. *Dicinchonin* dürfte das *amorphe Alkaloïd* in Rinden sein, die viel Cinchonin oder Cinchonidin liefern. Seine Zusammensetzung wird von Hesse mit $C_{40}H_{48}N_4O_2$ vermuthet. *Homocinchonidin* $C_{19}H_{22}N_2O$, ist dem Cinchonin sehr ähnlich, auch die Zusammensetzung des neutralen Chlorhydrats und Sulfats ist bei beiden Alkaloïden ganz analog. Es ist linksdrehend und zwar ist bei 2 p (5) Substanz in 97 Volumproc. Alkohol und $t = 15^0$ $(\alpha)_D = -109{,}34^0$. Das Sulfat bildet zarte Nadeln, in Form einer Gallerte, die beim Trocknen aufserordentlich schrumpft, fast hornartig wird. Es kann in dichten, der Magnesia ähnlichen Stücken erhalten werden. *Homocinchonin* ist nach Hesse das *Cinchonin* von Skraup (6). Es scheint in der Rinde von C. rosulenta vorzukommen. *Homocinchonin* bildet sich beim Schmelzen des Homocinchonidinsulfats; es ist dem Cinchonicin sehr ähnlich. — *Dihomocinchonin* $C_{38}H_{44}N_4O_2$ ist der amorphe Be-

(1) Arch. Pharm. [3] **10**, 418. — (2) JB. f. 1876, 814, Originalabhandlung: Tydschrift. v. d. Pharm. in Nederland 1875, 161. — (3) Ber. 1877, 2152. — (4) JB. f. 1862, 619. — (5) p bedeutet die Menge sogenannter activer Substanz, welche in 100 ccm enthalten ist. — (6) Dieser JB. S. 888.

standtheil in der Rinde von C. rosulenta; es ist rechtsdrehend und bildet amorphe Salze. *Chinamin* wurde in der Quinquina rouge de Mutis, in der Rinde von C. nitida, C. erythranta, C. erythroderma, C. rosulenta, C. Calisaya constatirt. Die Methode von de Vrij (1) ist nach Hesse zur Darstellung des Chinamins nicht geeignet, wohl kann man aber so verfahren, dafs die verdünnte essigsaure Lösung der Alkaloïde mit Rhodankaliumlösung versetzt wird, bis sie nur schwach gelb erscheint, hierauf nach dem Klären mit Ammoniak übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt wird, dessen Verdunstungsrückstand in verdünntem heifsem Alkohol gelöst krystallisirtes *Chinamin* liefert. Dieses ist wahrscheinlich nach $C_{19}H_{24}N_2O_2$ zusammengesetzt. *Conchinamin* $C_{19}H_{24}N_2O_2$ ist ein Begleiter des Chinamins, es krystallisirt in langen Prismen, welche schon bei 123° schmelzen. Bei $t = 15^0$, $p = 1{,}8$ in 97 Volumproc. Alkohol $(\alpha)_D = + 200^0$. Es ist sonst dem Chinamin sehr ähnlich. *Chinamidin* entsteht beim Kochen des Chinamins mit verdünnter Schwefelsäure und ist amorph, sein *Hydrochlorid* aber krystallisirt und ist in Wasser ziemlich schwer löslich. *Apochinamin* $C_{19}H_{22}N_2O$ entsteht durch Kochen von Chinamin oder Conchinamin mit concentrirter Salzsäure. Es ist ein weifses amorphes Pulver, leicht löslich in Alkohol, Aether und verdünnter Salzsäure. Das *Chlorhydrat* ist amorph und wird durch concentrirte Salzsäure gefällt. Mit *Goldchlorid* und mit *Platinchlorid* giebt es gelbe amorphe Niederschläge. *Chinamicin* $C_{19}H_{24}N_2O_2$ entsteht analog den anderen ähnlichen Basen beim Erhitzen von Chinaminsulfat auf 100°; es ist weifs, amorph, schwach rechtsdrehend, schmilzt bei 95 bis 102° und liefert ein krystallisirtes Chlorhydrat, ist auch in Aether leicht löslich, wodurch es sich vom *Protochinamicin* $C_{17}H_{20}N_2O_2$ unterscheidet, das entsteht, wenn bei obigem Vorgange auf 130° erhitzt wird. *Paricin* $C_{16}H_{18}N_2O$ ist ein Begleiter des Chinamins in der Rinde von C. succirubra von Darjeeling. Es kann von allen anderen Alkaloïden dadurch getrennt werden, dafs es aus der gemeinschaftlichen Salzlösung durch Natriumdicarbonat zuerst gefällt

(1) JB. f. 1874, 874.

wird. *Paytin* $C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$ (1) krystallisirt in hübschen Prismen. Es giebt wie das *Chinamin*, *Conchinamin* und Chinamidin mit Goldchlorid einen gelben amorphen, bald purpurroth werdenden Niederschlag, zum Unterschiede aber von den drei genannten Basen mit Platinchlorid schon in verdünnter Lösung eine Fällung. *Cusconidin* nennt Hesse ein amorphes Alkaloïd, das auch unkrystallisirbare Salze liefert und in Begleitung des Cusconins und Aricins (2) auftritt. Aus seinen Salzlösungen wird es durch Ammoniak in blaſsgelben amorphen Flocken niedergeschlagen, die beim Trocknen an der Luft zusammenschmelzen. In der C. Calisaya var. javanica kommt ein aus Wasser in Blättchen anschieſsendes Alkaloïd, das *Javanin* vor, das in verdünnter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe löslich ist und ein in Blättern krystallisirendes Acetat liefert. Eine flüssige, wahrscheinlich *flüchtige Chinabase* wurde in junger Calisayarinde entdeckt.

Nach H. Landerer (3) phosphorescirt *Chininsulfat*, im Dunkeln nach dem Erwärmen auf 50 bis 60°, *Chininvalerat* schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn die Krystalle stoſsweise gedrückt werden.

A. C. Oudemans (4) untersuchte in Fortsetzung früherer Versuche (5) das Verhalten der Lösungen von *Chinintartrat* und *Cinchonidintartrat* in Salzsäure gegen das circularpolarisirte Licht. Er constatirte hierbei, daſs die Angabe von Arppe (6), derzufolge das *neutrale Chinintartrat* wasserfrei krystallisiren solle, nicht richtig sei und fand selber, daſs es stets 1 Mol. Krystallwasser enthalte, das erst bei 125° und nach längerem Trocknen entweiche. Uebereinstimmend mit O. Hesse (7) bestimmte Er den Krystallwassergehalt des *neutralen Cinchoni-*

(1) In den Ber. 1877, 2161 ist, wie Hesse brieflich mittheilte, die Formel $C_{21}H_{20}N_2O + H_2O$ in Folge eines Druckfehlers aufgenommen und deshalb oben die berichtigte Formel in Anwendung gebracht worden. — (2) JB. f. 1876, 825. — (3) Arch. Pharm. [3] **10**, 322. — (4) Arch. néerland. **12**, 55. — (5) JB. f. 1875, 140. — (6) JB. f. 1851, 466. — (7) JB. f. 1865, 445.

dintartrats mit 2 Mol. H_2O. Wurden steigende Mengen des einen oder des anderen Tartrats mit steigenden Mengen von Normalsalzsäure auf dasselbe Volum gebracht, so nahm der Werth von $(\alpha)_D$ ab.

In 20 ccm	0,4 g Chinintartrat mit 8 ccm ClH	$(\alpha)_D = -215,8^0$	A)
	0,8 „ „ „ 6 „ „	„ $= -211,5^0$	B)
	1,2 „ „ „ 9 „ „	„ $= -207,8^0$	C)
	Cinchonidintartrat bei denselben Verhältnissen	$(\alpha)_D = -131,2^0$	A)
		„ $= -129,6^0$	B)
		„ $= -128,1^0$	C)

Die für α erhaltenen Werthe zeigen, daſs das beobachtete Drehungsvermögen nicht dasjenige ist, das sich für die betreffende Mischung von Chinin und resp. Cinchonidin in Salzsäure und Weinsäure berechnet, wie Versuche mit salzsauren Lösungen angestellt deutlich machen Oudemans hat nun Gemische der Tartrate in Salzsäure unter den oben ersichtlichen Concentrationen gelöst, polarimetrisch untersucht und gefunden, daſs die beobachteten Werthe von $(\alpha)_D$ von den berechneten sehr wenig abweichen. Die Berechnung wurde für die drei obigen Concentrationen nach den Gleichungen :

$$215,8^0\, x + 131,8^0\, (100 - x) = 100\, (\alpha)_m \quad A)$$
$$211,8^0\, x + 129,6^0\, (100 - x) = 100\, (\alpha)_m \quad B)$$
$$207,8^0\, x + 128,1^0\, (100 - x) = 100\, (\alpha)_m \quad C),$$

gemacht, worin x den Procentgehalt an Chinintartrat, α_m der beobachtete Werth für D bedeutet. Im Allgemeinen wird der Gehalt an Chinintartrat etwas höher gefunden; Maximum 1,7 Proc. Schlieſslich giebt Oudemans eine Tabelle der Gleichungen, die sich für andere Concentrationen berechnen :

g Chinintartrate in 20 ccm	ccm Normalsalzsäure	Formel für die Zusammensetzung berechnet für 17°
0,405	3	$215,8^0\, x + 131,8^0\, (100 - x) = 100\, (\alpha)_m$
0,506	3,75	$214,7^0\, x + 130,9^0$ „ „ „
0,608	4,50	$213,6^0\, x + 130,4^0$ „ „ „
0,708	5,25	$212,5^0\, x + 130,0^0$ „ „ „
0,810	6,00	$211,5^0\, x + 129,6^0$ „ „ „
0,911	6,75	$210,4^0\, x + 129,2^0$ „ „ „
1,012	7,50	$209,5^0\, x + 128,8^0$ „ „ „
1,114	8,25	$208,6^0\, x + 128,4^0$ „ „ „
1.215	9,00	$207,8^0\, x + 128,1^0$ „ „ „

R. Godeffroy (1) hat Schrage's (2) und Stodelart's (3) mikrochemische Untersuchungsmethode der *Chinaalkaloïde* vermittelst *Rhodankalium* überprüft. Abweichend von Schrage empfiehlt Er, stets bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösungen der betreffenden Sulfate anzuwenden. Diese Reaction ist nach Ihm für Chinin, Conchinin, Cinchonin, Cinchonidin vollkommen verläſslich (4), so daſs jedes einzelne Alkaloïd und die ihm etwa beigemischten Alkaloïde sicher erkannt werden. Der Abhandlung sind Holzschnitte der mikroskopischen Bildern beigefügt.

Nach O. Hesse (5) hat das *Phenolcinchonidinsulfat*, bezüglich dessen Zusammensetzung im Jahresbericht für 1876 ein Zweifel erhoben wurde, die bekannte, also auf S. 825, Z. 4 v. o. desselben Jahresberichtes mitgetheilte Zusammensetzung.

F. Koch (6) tritt für die Individualität des *β-Chinins* ein, das nach Ihm von Winckler's Chinidin (7) verschieden ist, namentlich von Aether ziemlich leicht aufgenommen wird, der Winckler's Alkaloïd nur sehr schwer löst. Hesse (siehe diesen Jahresbericht S. 884) nennt Koch's β-Chinin Homocinchonidin.

Zd. H. Skraup (8) theilt vorläufig mit, daſs die Zusammensetzung des *Cinchonins* nicht die gewöhnlich angenommene, sondern die der Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ entsprechende sei, wie aus zahlreichen Analysen verschiedener Fractionen der freien Base und ihrer Salze hervorgehe. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium bildet sich unter Umständen, die gerade für die neu vorgeschlagene Formel sprechen, Cinchotenin (9) und Ameisensäure gemäſs der Gleichung :

$$C_{19}H_{22}N_2O + O_4 = C_{18}H_{20}N_2O_3 + CH_2O_2.$$

O. Hesse (10) erörtert abermals (11) die Natur des von

(1) Arch. Pharm. [3] **11**, 515. — (2) JB. f. 1874, 1021. — (3) JB. f. 1864, 445. — (4) Vgl. dagegen O. Hesse, JB. f. 1876, 820. — (5) Schriftliche Mittheilung. — (6) Pharm. Post **10**, 207. — (7) JB. f. 1847 u. 1848, 620. — (8) Wien. Acad. Anz. f. 1877, 175; Chem. Centr. 1877, 629. — (9) JB. f. 1869, 720. — (10) Ber. 1877, 2149; Monit. scientif. [3] **7**, 504. — (11) JB. f. 1876, 822.

Henry und Delondre (1) beschriebenen *Chinidins* und wird in Seiner schon wiederholt ausgesprochenen Ansicht, dieses sei nichts anderes als das von Winckler dargestellte Chinidin, bestärkt (vgl. S. 888). Er weist insbesondere nach, dafs die Rinden, aus denen Delondre Sein Chinidin darstellte (Quinquina rouge de Mutis, Q. jaune de Mutis (beide aus Neugranada), Q. rouge vif und Q. rouge pâle (beide aus Ecuador) kein oder doch nur Spuren von Conchinin enthalten; dafür aber Winckler's Chinidin.

Bouchardat (2) behauptet, dafs diese Cinchonidin führenden Rinden mit jenen, die das *Chinidin* von Delondre und Henry lieferten, nicht identisch sind, tritt gleichfalls dafür ein, der dem Chinin isomeren Base den Namen Chinidin zu belassen und macht mit Bezug auf die Mittheilung Wedell's (3) auf die ausgezeichneten Wirkungen des *Cinchonidinsulfats* aufmerksam, das nach Ihm dem Chininsulfat ziemlich ebenbürtig sein dürfte.

Auch de Vrij's (4) ältere Arbeit (5) über das *Chinidin* und Cinchonidin wird in dieser Controverse nochmals vorgebracht.

C. R. A. Wright (6) theilt die im vorigen Jahresberichte (7) in Gemeinschaft mit G. H. Beckett kurz beschriebene Arbeit über Aconitalkaloïde ausführlich mit. Das krystallisirte und physiologisch überaus wirksame Alkaloïd von Aconitum napellus nennt Er *Aconitin*, das amorphe und wenig wirksame *Pikraconitin*; es scheint nicht immer in der Pflanze enthalten zu sein. Das Aconitin ist identisch mit der Base, die Groves (8) und Duquesnel (9) doch nicht ganz rein in Händen hatten. Die bisherigen, so wenig übereinstimmenden Angaben über die wirksamen Bestandtheile der Aconitarten erklären sich nach Wright dadurch, dafs schon bei der Darstellung, namentlich unter dem Einflufs der Mineralsäuren, Zersetzung

(1) Vgl. JB. f. 1857, 403. — (2) Monit. scientif. [3] **7**, 502. — (3) Daselbst, 316. — (4) Monit. scientif. [3] **7**, 498. — (5) JB. f. 1857, 403. — (6) Chem. Soc. J. 1877, **1**, 143. — (7) JB. f. 1876, 829. — (8) JB. f 1870, 837. — (9) JB. f. 1871, 784.

eintrat. Die Darstellung wird nach Ihm zweckmäfsig derart vorgenommen, dafs die Extraction mit weinsäurehaltigem Alkohol bewirkt, der eingedampfte Extract in flachen Schalen der Luft ausgesetzt wird, um den Alkohol vollständig zu entfernen, dann mit Wasser aufgenommen und von gebildetem Harz befreit wird, das aus der wässerigen Lösung noch durch Schütteln mit Petroleumäther vollständig entfernt wird. Die Lösung wird sodann mit wenig überschüssigem Kaliumcarbonat gefällt. Das Filtrat von dem so erhaltenen Niederschlag enthält eine nicht krystallisirbare *Base*, die durch Fällen mit Kaliumquecksilberjodid, Zersetzen mit SH_2 erhalten wurde, mit dem Pikraconitin nicht identisch und wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct ist. Der mit Kaliumcarbonat erhaltene Niederschlag, wesentlich Aconitin, wird in Aether gelöst, der etwas Humussubstanz zurückläfst, in wässerige weinsaure Lösung gebracht, mit Soda niedergeschlagen und aus Aether gereinigt. Vollständig rein erhält man das Aconitin aber nur durch Verwandlung in das Bromhydrat, Umkrystallisiren und Zersetzen desselben, schliefslich Umkrystallisiren der so wiedergewonnenen freien Base.

E. Schmidt (1) veröffentlicht die schon im Jahresbericht für 1876, S. 832 enthaltene Arbeit über das *Veratrin* ausführlicher und beschreibt insbesondere die Darstellung des Alkaloïds eingehend. 5 kg enthülster und grob gestofsener Sabadillsamen werden mit Wasser, das anfänglich 300 g Schwefelsäure, bei den späteren Extractionen weniger enthält, wiederholt ausgekocht, die vereinigten dunkelbraunen Auszüge hierauf mit Ammoniak gefällt, wobei sie schwarzbraun werden und sämmtliches Veratrin als braune harzige Masse fallen lassen. Letztere mit heifsem Wasser gewaschen, so lange dieses gefärbt abläuft, dann getrocknet mit Aether behandelt, die ätherischen Auszüge abdestillirt, der im Wasserbad vollständig vom Aether befreite Destillationsrückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt, die nun bräunlichrothe Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak gefällt, lieferte eine gelblichweifse Masse, die wieder mit kochen-

(1) Arch. Pharm. [3] 10, 511; Monit. scientif. [3] 7, 805.

dem Wasser behandelt, heifs filtrirt und gewaschen, abermals in Salzsäure gelöst und in derselben Weise behandelt, endlich einen nach dem Trocknen weifs erscheinenden Niederschlag von Veratrin lieferte, der in jeder Beziehung dem besten käuflichen gleich kam. 5 kg Samen gaben derart 50 bis 56 g Veratrin, eine Ausbeute, die mit jener von Couerbe (1) erhaltenen übereinstimmt, bedeutend gröfser aber ist, als sie Vasmer (2) angiebt.

P. Cazeneuve und O. Caillot (3) gewinnen das *Piperin*, indem Sie gepulverten Pfeffer mit Kalkmilch eine Viertelstunde kochen, sodann am Wasserbad zur Trockne bringen und mit Aether extrahiren. Die ätherische Lösung, gröfstentheils abdestillirt, giebt bei freiwilliger Verdunstung grofse gelbliche Krystalle des Piperins, die aus kochendem Alkohol umkrystallisirt fast farblos werden. Das aus der ätherischen Lösung durch vollständiges Verdampfen derselben erhaltene Alkaloïd ist genügend rein, um auf demselben Wege seiner Menge nach bestimmt zu werden. Hierbei empfiehlt es sich, 10 g Pfeffer zu nehmen und das Piperin bei 100° zu trocknen. Mit Hülfe dieser Methode wurde der *Piperingehalt* verschiedener *Pfeffersorten* folgendermafsen gefunden :

		Piperin
Pfeffer von Sumatra	8,56 Proc. 8,06 „ 8,80 „ 7,06 „	im Mittel 8,10 Proc.
Singapore, weifs		7,15 „
„ schwarz		9,15 „
Penang		5,24 „

J. Lefort und F. Wurtz (4) haben die *Zusammensetzung des Emetins* verschieden von jener gefunden, wie sie Glénard (5) veröffentlicht hat. Sie stellten sich dasselbe aus dem Extract der

(1) Ann. Chem. Pharm. **9**, 109. — (2) Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., **7**, 2150. — (3) Bull. soc. chim. [2] **37**, 290. — (4) Ann. chim. phys. [5] **19**, 277; Compt. rend. **84**, 1299. — (5) JB. f. 1875, 788, 829.

Ipecacuanha aus Neu-Granada, die weniger harzige Stoffe enthält wie die brasilische, in der Weise dar, dafs 500 g des alkoholischen Extractes, in einem halben Liter heifsen Wassers gelöst, nach dem Erkalten mit einer gesättigten kalten Lösung von Kaliumnitrat so lange versetzt wurden, als noch ein Niederschlag entstand. Dieser, das Emetinnitrat, wird drei- bis viermal mit kaltem Wasser gewaschen, das es nur im Verhältnifs 1 : 100 aufnimmt und dadurch die färbenden Bestandtheile entfernt. Der so gereinigte Niederschlag, beiläufig 200 g, wird heifs in wenig Alkohol gelöst und zu Kalkmilch, die etwa 200 g Aetzkalk enthält, gefügt, hierauf wird unter Umrühren im Wasserbad eingedampft, der trockene Rückstand zerrieben und wiederholt kalt mit Aether extrahirt. Der Aether hinterläfst nach dem Abdestilliren einen gelblichbraunen Syrup, der mit verdünnter Schwefelsäure behandelt ein unlösliches Harz abscheidet. Aus der Salzlösung wird das Emetin hierauf mit Ammoniak als gelblicher voluminöser Niederschlag erhalten, der bei niederer Temperatur getrocknet wird. Bei Verarbeitung kleinerer Mengen ist es aber vortheilhafter, das Alkaloïd in Aether aufzunehmen und diesen verdunsten zu lassen. Aus sehr concentrirter alkoholischer Lösung schiefst das vollkommen reine Emetin in nadelförmigen harten Krystallen an, die concentrische Gruppen von Hirse- bis Linsengröfse bilden und mit blofsem Auge erkennbar sind. Die Zusammensetzung desselben fanden Sie mit $C_{28}H_{40}N_2O_5$, während Glénard die Formel $C_{30}H_{44}N_2O_4$ aufstellte. Das vollkommen reine *Nitrat* ist ein neutrales Salz, das lufttrocken die Zusammensetzung $C_{28}H_{40}N_2O_5$, $2 HNO_3$ besitzt.

A. W. Hofmann (1) hat das *Polysulfhydrat* des *Strychnins* neuerdings untersucht und zunächst gefunden, dafs sowohl Seine (2), wie die Methode von E. Schmidt (3) ein und denselben Körper liefert, der, was Farbe, Zusammensetzung, Zersetzlichkeit und chemisches Verhalten betrifft, keinen Unter-

(1) Ber. 1877, 1087; Berl. Acad. Ber. 1877, 894. — (2) JB. f. 1868, 755. — (3) JB. f. 1875, 778; f. 1874, 876.

schied erkennen läſst. Zur Entscheidung der Frage, ob Seine Formel, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . H_2S_3$, oder die von E. Schmidt aufgestellte $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2(H_2S_2)_3$ die richtige sei, wurden gewogene Mengen mit einer salzsauren Lösung von Arsentrioxyd behandelt, die erhaltenen Niederschläge einerseits gewogen, andererseits deren Zusammensetzung ermittelt; auſserdem wurde das Polysulfhydrat mit einer Lösung von Bleiacetat in Eisessig zersetzt und der entstandene schwarze Niederschlag gewogen. Zahlreiche Analysen lehrten, daſs der Arsenniederschlag die Zusammensetzung As_2S_{18} besitzt, in einer Menge entsteht, die der Gleichung $3 H_2S_6 + As_2O_3 = 3 H_2O + As_2S_{18}$ entspricht und daſs auch der Bleiniederschlag aus PbS_6 besteht. Versuche, ähnliche Bestimmungen mit Silberlösung auszuführen, miſslangen, da hierbei unter Silberreduction etwas Schwefelsäure entstand. Hofmann spricht das Polysulfhydrat nun als $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2, H_2S_6$ an, eine Formel, die mit den Resultaten der Elementaranalyse unzweideutig übereinstimmt. Diese Verbindung dürfte höchst wahrscheinlich nicht ein Salz der Säure H_2S_6 sein, da sie mit Säuren zersetzt wohl ein klares, eigenthümlich riechendes Oel abscheidet, das im Wesentlichen die Eigenschaften des Wasserstoffschwefels zeigt, durch Umsetzung aber keine Verbindungen liefert, die als Salze der Säure H_2S_6 betrachtet werden könnten. Am allerwahrscheinlichsten ist das Polysulfhydrat den Superjodiden analog gelagert und vielleicht als $2 C_{21}H_{22}N_2O_2 . H_2S_2 . S_4$ aufzufassen; das durch Säuren abscheidbare Oel muſs dann als Lösung des additionellen Schwefels im Wasserstoffdisulfide angesehen werden.

Auch E. Schmidt (1) hält in Folge der Hofmann'schen Untersuchung das mit Schwefelwasserstoff erhaltene *Polysulfhydrat* des *Strychnins* für identisch mit dem mit Schwefelammonium darstellbaren. Die leichtere Zersetzlichkeit des letzteren, die Er wiederholt beobachtete, dürfte darin ihren Grund haben, daſs es in weniger compacteren, daher leichter angreifbaren Krystallen erhalten wird.

(1) Ber. 1877, 1288.

Mit den von Hofmann (siehe oben) angewandten Methoden hat Schmidt die von Ihm früher schon beschriebenen *Brucinverbindungen* untersucht und gefunden, dafs das rothe Brucinsalz die Formel $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3(H_2S_6)_2$, das gelbe die Formel $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3H_2S_6 + 6\,H_2O$ besitzt.

Nach E. Schmidt (1) krystallisirt das Brucin höchst wahrscheinlich im monoklinen System.

O. Hesse (2) isolirte aus Rinde und Blättern des Pao Pereiro (Geissospermum Vellosii (Peckolt; nach Baillon: G. laeve) mehrere Alkaloïde. Eines derselben, in Aether schwer löslich, das *Geissospermin*, bildet kleine weifse, von Domen begrenzte Prismen, die leicht in Alkohol, fast nicht löslich in Wasser und Aether sind, von verdünnten Säuren leicht aufgenommen, durch Ammoniak und Aetznatron wieder in weifsen amorphen Flocken gefällt werden, welche bald krystallinisch werden. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen blafsgelben amorphen, mit Goldchlorid einen braungelben Niederschlag, ohne dafs Metallreduction eintritt. Concentrirte Salpetersäure löst es mit purpurrother, beim Erhitzen gelb werdender Farbe, reine concentrirte Schwefelsäure farblos, später blafsblau werdend, Molybdänsäure haltende sogleich dunkelblau. Beim Erhitzen mit wenig Natronkalk liefert es ein blafsgelbes Sublimat in zarten Blättern, das in Aether löslich ist, von Salpetersäure farblos, von Molybdänsäure-Schwefelsäure blau gelöst wird. Die Zusammensetzung des Geissospermins ist $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$, das Krystallwasser entweicht bei 130°. Das Platindoppelsalz ist $(C_{19}H_{24}N_2O_2, HCl)_2 + PtCl_4$. Ein zweites Alkaloïd der Pereirorinde ist ein amorphes, in Alkohol leicht lösliches Pulver, das concentrirte Salpetersäure blutroth, reine Schwefelsäure violettroth färbt, das den Angaben von Goos (3) am nächsten kommt und deshalb weiterhin Pereirin heifsen soll.

Marquis (4) hat die *Alkaloïde* der *Stephanskörner* (Delphi-

(1) Ber. 1877, 888. — (2) Ber. 1877, 2162. — (3) N. Rep. Pharm. **26**, 32. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. **16**, 449, 481, 513.

nium staphisagria) einer Untersuchung unterzogen. 1 bis 2 kg gemahlener Samen wurden zur Gewinnung der Basen mit dem vierfachen Gewicht Weingeist von 90 Proc., der 5 bis 10 g Weinsäure enthielt, einige Zeit und wiederholt extrahirt. Die weingeistige Lösung wurde im Vacuum abdestillirt und der Rückstand, der eine grüne Oelschicht enthielt, im Scheidetrichter von letzterer getrennt, die wässerige Lösung durch Petroleumäther vollständig vom Oel befreit, sodann mit saurem kohlens. Natrium schwach akalisch gemacht, hierauf mit Aether geschüttelt, der beim Verdunsten Krystalle des *Delphinins* hinterliefs; die Mutterlauge dieses enthielt *Delphinoïdin*, beziehungsweise *Delphisin*; die mit Aether erschöpfte Flüssigkeit giebt an Chloroform das amorphe *Staphisagrin* ab. Das Oel, das ziemlich viel Alkaloïd gelöst enthält, mufs zur Gewinnung dieses mit sehr schwach-schwefels. Wasser geschüttelt und die so erhaltene Lösung wie oben verarbeitet werden. Im günstigsten Falle wurden so aus 2,5 kg Samen 18,1 g in Aether lösliche Alkaloïde und 10,59 g Rohstaphisagrin, in Summa 1,15 Proc. Alkaloïd erhalten. Das aus Aether auskrystallisirte Delphinin wurde durch dasselbe Lösungsmittel gereinigt, worüber die Originalabhandlung sich sehr eingehend ausspricht. Die nicht mehr krystallisirbaren Mutterlaugen desselben werden eingedampft, zur Abscheidung von harzigen Zersetzungsproducten des Delphinoïdins in weinsäurehaltigem Wasser gelöst, mit Natriumhydrocarbonat sodann gesättigt, abermals in Aether aufgenommen, der Rückstand desselben in wenig reinem Chloroform gelöst und dann mit der 5- bis 6 fachen Menge Aether versetzt, wobei Staphisagrin abgeschieden wird; beim Verdunsten scheidet sich das Delphinoïdin ab. Dieses ist im reinen Zustand farblos, in säurehaltigem Wasser völlig löslich und mufs in alkoholfreiem Aether löslich sein, ohne durch einen Ueberschufs trüb zu werden. Zur Reinigung des Staphisagrins wird der umgekehrte Weg eingeschlagen, d. h. dasselbe zur Entfernung des Delphinoïdins wiederholt aus der reinen Chloroformlösung durch Aether niedergeschlagen. Es war nicht farblos zu erhalten. — Ueber ein Zersetzungsproduct des Delphinoïdins und über einen in Chlorofom schwer löslichen Begleiter des

Rohstaphisagrins siehe die Originalabhandlung. *Delphinin*. Es krystallisirt rhombisch, das Parameterverhältnifs ist nach Lagario a : b : c = 0,63736 : 1 : 0,80402. Häufigste Combination P, 0P, ∞P̆∞. Es schmilzt noch nicht bei 120° (?).. Bei 20° löst es sich in 50000 Thl. Wasser, 20,8 Thl. Alkohol von 98 Proc., 11,1 Thl. Aether und 15,8 Thl. Chloroform. Es ist in alkoholischer Lösung inactiv, nur schwach alkalisch. Es schmeckt anfangs rein bitter, erst später kommt ein Gefühl der „Kälte und Vertaubung.“ In reiner Schwefelsäure löst es sich mit schwach bräunlicher, später röthlicher bis violetter Farbe, es liefert auch sonst keine auffallenden Farbenerscheinungen. Bei 100° getrocknet entspricht es der Zusammensetzung $C_{22}H_{35}NO_6$, bei 120° ist es schon zersetzt. Zu dieser Formel stimmt die Analyse des *Golddoppel-* sowie des *Quecksilberjodidsalzes*, ersteres $C_{22}H_{35}NO_6$, HCl + $AuCl_3$, letzteres $C_{22}H_{35}NO_6 . HJ + HgJ_2$. Aus gewichtsanalytischen Sättigungsversuchen geht die Zusammensetzung des *Sulfats* mit $3(C_{22}H_{35}NO_6) + H_2SO_4$, die des *Nitrats* mit $3(C_{22}H_{35}NO_6) + 2HNO_3$, die des *Chlorhydrats* $3(C_{22}H_{35}NO_6) + 2HCl$ hervor; eine andere volumetrisch angestellte Versuchsreihe gab für die zwei ersten Salze verschiedene Werthe. *Delphinoïdin*. Es löst sich in Alkohol in jedem Verhältnifs, in Wasser in dem wie 1 : 6475, in absolutem Aether wie 1 : 3, in alkoholhaltigem noch reichlicher. Auch in Chloroform ist es leicht löslich. Es reagirt in alkoholischer Lösung alkalisch, schmeckt anfangs bitter, der Nachgeschmack ist schwächer wie beim Delphinin. Es ist in alkoholischer Lösung optisch inactiv und schmilzt zwischen 110 u. 120° (?). Es kommen ihm die Farbenreactionen zu, die bisher dem Delphinin zugeschrieben wurden. Schwefelsäure löst es anfangs dunkelbraun, dann rothbraun. Mit Zucker und Schwefelsäure wird es zunächst braun, dann grün, mit Schwefelsäure und Bromwasser prachtvoll violett gefärbt. Das über Schwefelsäure getrocknete Alkaloïd zersetzt sich beim Trocknen, seine Zusammensetzung dürfte $C_{42}H_{68}N_2O_7$ sein. Das *Platinsalz* ist wie jenes des *Delphinins* in Wasser sehr leicht löslich und überaus zersetzlich. Das *Goldsalz* entspricht der Formel $C_{42}H_{68}N_2O_7 . (HCl)_2 + 2 AuCl_3$. Nach Sättigungsver-

suchen wurden für *Salze* die folgenden Formeln festgestellt. *Sulfat* $C_{42}H_{68}N_2O_7 + H_2SO_4$, *Nitrat* $C_{42}H_{68}N_2O_7 + 2 HNO_3$, *Chlorhydrat* $C_{42}H_{68}N_2O_7 + 2 HCl$ und *Acetat* $C_{42}H_{68}N_2O_7 + 2 C_2H_4O_2$. *Delphisin.* Dieses Alkaloïd krystallisirte in einem Falle, wo frische Samen verarbeitet wurden, aus den ätherischen Mutterlaugen des Delphinins heraus. Es theilt mit dem Delphinoïdin alle Farbenreactionen und ist nicht viel schwerer wie dieses in Alkohol und Chloroform löslich, ist aber weit stickstoffhaltiger. Seine Zusammensetzung ist vielleicht $C_{27}H_{46}N_2O_4$. *Staphisagrin* ist stets amorph, in Wasser und Aether in dem Verhältniſs 1 : 200, resp. 1 : 855, in Alkohol und Chloroform in jedem Verhältniſs löslich. Der Geschmack gleicht dem des Delphinins. Es schmilzt etwas über 90° und ist in alkoholischer Lösung optisch inactiv und alkalisch reagirend. Vom Delphinoïdin unterscheidet es sich durch seine Farbenerscheinungen; so wird es von Schwefelsäure um so weniger kirschroth bis violett gefärbt, je reiner es ist, von Zucker und Schwefelsäure nur schmutzigbraun verändert, Schwefelsäure und Brom färbten nur vorübergehend schwach röthlich. Salpetersäure färbt es roth bis braun. Seine Zusammensetzung ist gleich $C_{22}H_{33}NO_5$. *Golddoppelsalz* $C_{22}H_{33}NO_5$, $HCl + AuCl_3$, *Quecksilberjodidsalz* $C_{22}H_{33}NO_5 + HgJ_2$ (?). Die *Salze* wie oben bestimmt, dürften sein: *Sulfat* $2 (C_{22}H_{33}NO_5) + H_2SO_4$, *Nitrat* $C_{22}H_{33}NO_5 + H_2NO_3$, *Chlorhydrat* $C_{22}H_{33}NO_5 + HCl$, *Acetat* $C_{22}H_{33}NO_5 + C_2H_4O_2$. Die bisher bekannt gewordenen Alkaloïde des Delphinium staphisagria dürften wohl sämmtlich Gemenge gewesen sein. Was die Versuche von Böhm (1) betrifft, der mit Marquis' Präparaten arbeitete, so sind in dessen Abhandlung unter dem Namen *krystallinisches, amorphes* und *warzenförmiges Delphinin*, Delphinin, Delphinoïdin und Delphisin zu verstehen.

(1) Arch. f. exper. Pathol. v. Schmiedeberg 5, 311.

Kohlenhydrate; Glycoside.

R. Sachsse (1) wies durch eine Reihe von Analysen nach, dafs wenn entwässerte *Stärke* invertirt und aus der Menge des durch gewichtsanalytische Bestimmung nach der Fehling'schen oder Seiner (2) Quecksilbermethode gefundenen Zuckers die reine Stärke berechnet wird, viel bessere Resultate (3) erhalten werden, wenn der Berechnung nicht die gewöhnliche Stärkeformel $C_6H_{10}O_5$, sondern die zuerst von Nägeli (4) aufgestellte $C_{36}H_{62}O_{31}$ zu Grunde gelegt wird, welche Sachsse auch als die richtige erklärt. Die Inversion nahm Er mit Salzsäure vor, die viel rascher wirkt als Schwefelsäure und zwar wurden 2,5 bis 3 g bei 100 bis 110⁰ getrockneter Stärke mit 200⁰ ccm Wasser, 20 ccm Salzsäure 3 Stunden am Rückflufskühler im Wasserbad erhitzt, wodurch vollkommene Umwandlung erzielt wurde. Die vollkommene Uebereinstimmung der nach oben genannten Methoden erhaltenen Zahlen zeigt, dafs nur Dextrose und kein anderer Zucker entsteht; diefs war auch bei der *Kartoffel-*, *Maranta-* und *Maisstärke* der Fall, nicht so bei *Reis-* und *Weizenstärke*, bei denen sich danach auch andere Zucker zu bilden scheinen. Der Trockenverlust betrug bei Kartoffelstärke im Durchschnitt 17,7 Proc. und würde einem Hydrat $C_{36}H_{62}O_{31} . 12 H_2O$ entsprechen, womit in Uebereinstimmung steht, dafs getrocknete Stärke mit wenig Wasser zusammengebracht eine Temperaturzunahme von 15 bis 40⁰ und darüber hervorbringt.

A. Trécul (5) bespricht die *Bildung* (6) und *Transformation der Stärke* im pflanzlichen Organismus. Es sei auf diese lediglich physiologische Arbeit hiermit verwiesen.

H. Pellet (7) betrachtet die *Jodstärke* als eine chemische Verbindung, deren Verhalten dem der Jodüre schwerer Metalle, als Quecksilber, Silber ganz analog ist, die ähnlich wie diese in überschüssigem Jodkalium auflöslich sind, in überschüssiger lös-

(1) Leipz. naturf. Ges. Ber. 1877, 30; Chem. Centr. 1877, 732. — (2) JB. f. 1876, 1033. — (3) 1 bis 2 Proc. Differenz. — (4) JB. f. 1874, 878. — (5) Compt. rend. 85, 525. — (6) Siehe JB. f. 1858, 482. — (7) Monit. scientif. [3] 7, 988.

licher Stärke löslich ist und durch Säuren wieder gefällt werden kann. Pellet sucht dieser Anschauung entgegenstehende Angaben von Personne (1) und Magne-Lahens (2) zu entkräften und zum Theil auf Versuchsungenauigkeiten zurückzuführen.

Nach Bondonneau (3) ist die *Jodstärke* eine bestimmte chemische Verbindung der Formel $(C_6H_{10}O_5)_5J$ und wird rein erhalten, wenn eine Lösung von Stärke, erhalten durch Einwirkung von Aetznatron auf Stärke in der 15 bis 20fachen Menge Wasser, mit etwas überschüssiger Jodlösung versetzt, sodann angesäuert, filtrirt und die Jodstärke mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt gewaschen, endlich an der Luft getrocknet wird, wobei sie aber schon etwas Jod verliert und obiger Formel nur im feuchten Zustand entspricht. Sie erscheint derart erhalten als schwarzviolette harte Masse, die im Wasser anschwillt und dann wieder blau erscheint. Erhitzt verliert sie Wasser und Jodwasserstoffsäure, sowie etwas Kohlensäure, nicht aber freies Jod, färbt sich immer dunkler, wird nicht mehr von unterschweflige. Natron entfärbt, enthält endlich bei 190° nur noch 2 bis 3 Proc. Jod, ist schwarz und wird von Salpetersäure in Oxalsäure und Schleimsäure verwandelt, während verdünnte Schwefelsäure damit nur Spuren von Glucose bildet; und Aetznatron sich auch in der Hitze eben nur gelb färbt. Mit Wasser im zugeschlossenen Rohr auf 100° erhitzt setzt sich die Jodstärke zum gröfsten Theil in Jodwasserstoffsäure und Glucose, zum kleinsten in Stärke und freies Jod um. Sie wird durch nascirenden Wasserstoff unter Abscheidung von Stärke zerstört, oxydirende Agentien stellen dann wieder Jodstärke her. Durch Lösungsmittel, als Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, kann ihr nicht die Spur Jod entzogen werden. Etwa ein Jahr mit Wasser in Berührung wird sie nur zum geringen Theil in α-Dextrin und Jodwasserstoffsäure umgesetzt. Durch Diastase oder

(1) JB. f. 1860, 501. — (2) JB. f. 1866, 664. — (3) Bull. soc. chim. [2] 23, 452; Compt. rend. 85, 671.

Speichel wird die in Wasser von 40° suspendirte Jodstärke nach und nach entfärbt und die Lösung enthält dann weder Stärke noch freies Jod, sondern Jodwasserstoffsäure, Glucose, β- und γ-Dextrin und einen nicht näher untersuchten jodhaltigen Körper.

Märker (1) berichtete auf der Münchener Naturforscherversammlung, dafs durch Einwirkung von *Diastase* auf *Stärkmehl* bei 60° 4 Stärkmehlgruppen, 3 *Maltose* und 1 Dextrin, bei 65° 2 Stärkmehlgruppen, 1 Maltose und 1 Dextrin gebildet werden. Er vermuthet, dafs die Diastase zwei verschiedene Fermente enthält, von denen das eine viel Maltose und wenig Dextrin bildende durch Temperaturerhöhung weit leichter getödtet wird (2). Dextrin reducirt Barfoed's (3) schwachsaure Lösung von essigsaurem Kupfer, Maltose jedoch nicht.

Nach E. Mach (4) ist der *Zucker* der *Trauben* in unreifem Zustande vorwiegend Dextrose, zur Zeit der allgemeinen Lese fast vollkommener Invertzucker, während beim Nachreifen der Levulosegehalt immer vorwiegender wird. Bezüglich der Gährung theilt Er mit, dafs anfänglich die Levulose, später die Dextrose vergährt; zugesetzter Rohrzucker hält sich bis in die Mitte der Gährung, dann verschwindet er. Aus Seinen Versuchen folgt, dafs mit Rohrzucker versetzter Most einen linksdrehenden, ein mit Traubenzucker gallisirter einen rechtsdrehenden Wein liefern wird.

M. Hönig und M. Rosenfeld (5) erhielten durch Behandlung einer absolut-alkoholischen Glucoselösung mit Natriumäthylat einen weifsen voluminösen Niederschlag, der rasch abfiltrirt und mit absolutem Alkohol gewaschen, geprefst und über Schwefelsäure getrocknet ein weifses bis gelblichweifses Pulver, nämlich das *Natriumglucosat* $C_6H_{11}NaO_6$ darstellte. Es ist überaus hygroskopisch, wird an der Luft bald klebrig und anscheinend in Glucose und Natriumhydroxyd zersetzt. Im Wasser-

(1) Ber. 1877, 2234. — (2) Dieselbe Ansicht hat schon früher O'Sullivan ausgesprochen, vgl. JB. f. 1876, 839. — (3) JB. f. 1873, 969. — (4) Dingl. pol. J. **225**, 470. — (5) Ber. 1877, 871; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **76**, 497.

stoffstrom bei Wasserbadtemperatur erhitzt spaltet es 2 Mol. Wasser ab und liefert eine braune amorphe Masse, deren Bildung schon etwas über 70° beginnt. Mit alkoholischer Bromlösung übergossen löst es sich auf, es entsteht etwas Bromoform und nach einigem Stehen scheiden sich weiſse blätterige Krystalle von *Glucose-Bromnatrium* $C_{12}H_{24}O_{12}NaBr$ ab. Diese Reaction, die zur Darstellung eines Halogensubstitutionsproductes unternommen wurde, dürfte derart vor sich gehen, daſs zunächst Bromoform und Bromwasserstoffsäure gebildet würde, welch letztere Glucose und Bromnatrium gäbe. Versuche, ein Substitutionsproduct mit einer Lösung von Brom in Bromoform darzustellen, sind noch nicht abgeschlossen.

A. P. N. Franchimont (1) theilt mit Bezug auf vorstehende Arbeit mit, daſs J. D. R. Scheffer die Kalium- und Natriumverbindungen der *Glucose* und *Levulose* auf demselben Wege darstellte, wie Hönig und M. Rosenfeld und auf diese Verbindungen Alkoholhaloïde und Säurechloride einwirken lieſs.

J. Habermann (2) beansprucht die Priorität für Hönig und Rosenfeld.

H. D. Krusemann's (3) Untersuchung über die Reduction der Levulose ist schon im vorigen Jahresbericht (4) mitgetheilt worden.

W. E. Halse und J. Steiner (5) haben in ganz und theilweise krystallisirtem *Stärkezucker* bis nuſsgroſse harte gelbe Krystalle gefunden, die sich als nahezu reiner *Traubenzucker* vom Schmelzpunkt 85 und 90° erwiesen. Im Verlauf ihrer Abhandlung heben Sie hervor, daſs die Trennung des Dextrins von Zucker durch Alkohol kaum mehr als qualitativen Werth hat. Verschiedene Stärkezuckerproben enthielten 0,15 bis 0,45 Proc. Asche, hauptsächlich Gyps, 8,6 bis 12,2 Proc. Wasser, 78,6 bis 85,0 Glucose, 0,68 bis 1,9 Dextrin und 3,12 bis 5,80 *optisch-inactive* Substanz.

(1) Ber. 1877, 994. — (2) Ber. 1877, 1225. — (3) Arch. neérland. **12**, 189. — (4) JB. f. 1876, 839. — (5) Chem. News **36**, 87.

W. E. Halse und J. Steiner (1) untersuchten eine Flüssigkeit, die im Raum eines Colonialzucker führenden Schiffes aufgefunden wurde und wahrscheinlich Seewasser war, das die leichter löslichen Partien des Zuckers aufgenommen. Sie bestand aus 42,5 Proc. organischen Bestandtheilen, 51,75 Wasser, 5,75 Asche, reducirte Fehling'sche Lösung gleich 27,7 Proc. Glucose und enthielt einen *optisch-inactiven Zucker*, der nach Ihren Versuchen ein einheitlicher Körper und nicht eine Mischung von Dextrose und Levulose oder Levulose und Saccharose darstellte (2).

Tanret und Villiers (3) isolirten aus den Nufsblättern einen vom Inosit verschiedenen Zucker, den Sie *Nucit* benennen. Es wurden die grobgepulverten Blätter zuerst mit dünner Kalkmilch behandelt, dann mit Wasser kalt extrahirt. Das Extract mit überschüssigem Bleizucker gefällt, die filtrirte Flüssigkeit hierauf mit Ammoniak versetzt lieferte einen Niederschlag, der mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und von dem Ueberschufs des letzteren sodann durch Baryt befreit wurde. Nachdem darauf zum Syrup verdampft und dieser zu der 12- bis 15fachen Menge 95proc. Alkohol gefügt, entstand eine schleimige Fällung, die in Wasser gelöst nach einiger Zeit Krystalle absetzte, welche mit Alkohol gewaschen und wiederholt mit Thierkohle gereinigt vollkommen weifs erhalten wurden. 1 kg Blätter lieferte derart so 3 g Zucker. Die Zusammensetzung des Zuckers ist $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$, sein specifisches Gewicht bei 10° 1,54 (Inosit bei 5° 1,1154). Die Krystalle sind klinorhombisch; das Achsenverhältnifs ist a : b : c = 1,0950 : 1 : 1,5500. Achsenwinkel a mit c = 111°40'. Der Nucit ist in der Hitze sehr leicht, in der Kälte etwa im Verhältnifs 1 : 10 in Wasser löslich, nicht in absolutem Alkohol, in Aether und Chloroform. Er scheint nicht drehungsfähig zu sein, gährt auch nicht, sei es direct oder nach vorgehendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, die ohne Einwirkung zu sein scheint. In der Wärme schmilzt er

(1) Chem. News **36**, 107. — (2) Sollte dieser Zucker nicht identisch mit jenem im vorigen Jahresbericht von Maumené, Müntz, Girard und Laborde beschriebenen sein? Siehe JB. f. 1876, 842. — (3) Compt. rend. **84**, 393.

im Krystallwasser, das sich leicht verflüchtigt, bräunt sich dann bei etwa 195° und schmilzt bei 208°. Auch bei 240° längere Zeit erhalten verändert er sich nicht wesentlich. Er reducirt nicht Fehling'sche Lösung, giebt mit Salpetersäure weder Schleim- noch Oxalsäure, dafür aber ein ziemlich unbeständiges, nicht weiter charakterisirtes Product.

Tanret und Villiers halten es für möglich, dafs nicht alle Zucker, die häufig als Inosit beschrieben wurden, mit diesem identisch sind.

H. Courtonne (1) hat die *Löslichkeit* des *Rohrzuckers* im Wasser bei 12,5° und 45° untersucht und constatirt, dafs bei ersterer Temperatur 100 g Wasser im Mittel 198,547 g auflösen, was mit den Angaben Berthelot's und Scheibler's, die unter denselben Bedingungen das Verhältnifs 1 : 2 auffanden, nicht aber mit jenen Maumené's, der die Löslichkeit mit 1 : 3 feststellte, übereinstimmt. Bei 45° C. gelang es Ihm nicht, in 100 g Wasser 400 g Zucker aufzulösen, wie Scheibler gefunden haben will; die Löslichkeit bei dieser Temperatur stellte Er derart fest, dafs Lösungen von verschiedenem Gehalt auf 45° abgekühlt und hierauf mit 0,2 g feinst gesiebtem Zucker versetzt wurden. Uebersättige Lösungen setzten Krystalle ab, ungesättigte lösten den zugeführten Zucker; derart wurde die von 100 Thl. Wasser bei 45° gelöste Menge mit 245 g festgestellt. — Maumené (2) kündigt eine Entgegnung an.

A. Villiers (3) fand in einer persischen *Manna*, abstammend von *l'Alhagi Maurorum*, einer Leguminose, zunächst einen Zucker, der aus der zum Syrup verdampften wässerigen und mit Thierkohle behandelten Mannalösung nach mehreren Monaten in Krystallen anschofs und nach dem Umkrystallisiren aus 60 Proc. Alkohol vollkommen rein war. Die Zusammensetzung desselben wurde mit $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ ermittelt, das Krystallwasser entwich leicht bei 100° sowie im Vacuum über

(1) Compt. rend. 85, 959. — (2) Daselbst 85, 1026. — (3) Bull. soc. chim. [2] 27, 98; Compt. rend. 84, 35; Ann. chim. phys. [5] 12, 43.

Schwefelsäure, langsam bei gewöhnlicher Temperatur. Der Schmelzpunkt desselben lag etwas über 140°, das Drehungsvermögen war + 94°48′ für die „teinte de passage", 88°5′ für D. Mit verdünnten Säuren gekocht liefert der Zucker nur Dextrose, mit Salpetersäure Oxalsäure und keine Schleimsäure, ist also mit der *Melezitose* (1) von Berthelot identisch. Die Dimensionen der klinorhombischen Melezitosekrystalle siehe in der Abhandlung. Aufser der Melezitose wurde noch Rohrzucker und eine syrupöse Zuckerart, die Fehling'sche Lösung reducirte, aber nicht gährungsfähig war, nachgewiesen, ersterer, indem die in Alkohol gelöste Mutterlauge der Melezitose mit Aether bis zur Trübung versetzt wurde, worauf nach einigen Tagen die Saccharose auskrystallisirte.

Berthelot (2) hebt mit Hinblick auf die Arbeit von Villiers die Thatsache hervor, dafs die *Trehalose* (3) und *Melezitose* (4), beide der *Saccharose* isomer, bei der Spaltung durch verdünnte Säuren nur Glucose liefern, während letztere sowie die *Melitose* und *Lactose* in zwei verschiedene Zucker zerfallen. Von der Glucose als Aldehyd und fünfatomiger Alkohol des Hexans ausgehend hebt Er drei Isomeriefälle bei den Aethern derselben hervor, die sich, ohne auf örtliche Verschiedenheiten einzugehen, ergeben, indem die Wasserabspaltung einmal aus beiden Alkoholgruppen, dann aus beiden Aldehydgruppen, dann aus je einer der zwei Gruppen vor sich ginge, sodafs Körper entständen, die achtatomiger Alkohol und Dialdehyd, zehnatomiger Alkohol und endlich neunatomiger Alkohol und Aldehyd wären. Das im zweiten Falle gebildete Isomere der Saccharose fände im Zimmtaldehyd und Crotonaldehyd Analoga, die übrigen Isomeren liefsen ihrer Bildung nach den Zerfall durch Einwirkung verdünnter Säuren in den componirenden Körper zu, könnten also die *Trehalose* und *Melezitose* sein. Dieselbe Betrachtungsweise läfst für Kohlenhydrate der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, die in zwei ver-

(1) JB. f. 1858, 488. — (2) Bull. soc. chim. [2] 37, 101; Compt. rend. 94, 88; Ann. chim. phys. [5] 19, 437. — (3) JB. f. 1858, 486. — (4) Daselbst, 488.

schiedene Zucker zerfallen, selbstverständlich noch mehr Isomeriefälle erkennen.

L. Prunier (1) setzte Seine (2) Untersuchungen über *Quercit* fort. Er beschreibt die Krystallform, Dichte und das Rotationsvermögen. Sodann studirte Er die Einwirkung der Hitze auf denselben. Der Quercit verliert bei 100° Wasser und giebt zuletzt einen *Körper* $C_{24}H_{46}O_{19}$, entstanden aus $4\,C_6H_{12}O_5 - H_2O$. Ueber 100° erhitzt fährt er fort Wasser zu verlieren und schmilzt bei 230°. Im luftverdünnten Raum (20 mm) schmilzt er bei 225° und kaum bis gegen 280° erhitzt werden ohne Gase abzugeben. Das hierbei entstehende weifse krystallinische Sublimat schmilzt bei 210° und besitzt die Formel $C_{12}H_{22}O_9$. Der Rückstand bildet eine durchscheinende, dem Gummi arabicum ähnliche Masse, welche die Zusammensetzung des Quercits bei 100° hat. Beim Erhitzen über 280° tritt Zersetzung ein, es geht eine Säure über und es entweicht Kohlensäure, über 310 bis 315° sublimirt ein Gemenge von zwei krystallinischen Körpern mit den Schmelzpunkten 102° resp. 111°. Aus dem Rückstand liefs sich mit Alkohol ein Körper ausziehen, welcher bei der Destillation *Chinon* und *Hydrochinon* lieferte. — Ferner erhielt Er durch Einwirkung von Essigsäure und Buttersäure auf Quercit ein *Triacetat* $C_6H_7\begin{cases}(O\,.\,C_2H_3O)_3\\(OH)_2\end{cases}$ und *Pentacetat* $C_6H_7(O\,.\,C_2H_3O)_5$, ein *Monobutyrat*, ein *Tributyrat* und *Pentabutyrat* und lieferte Er sowie Homan (3) einen Beweis für die Fünfatomigkeit des in Rede stehenden Alkohols.

E. Reichardt (4) liefert eine Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten über *Pectinstoffe*; aus den von früheren Autoren, Payen und Braconnot (5), Guibourt (6), Regnault (7), Mulder (8), Fremy (9), Fromberg (10), Chod-

(1) Compt. rend. **84**, 184, 1818; **85**, 808; Bull. soc. chim. [2] **28**, 64, 180, 553. — (2) JB. f. 1876, 848. — (3) Siehe oben S. 585. — (4) Arch. Pharm. [3] **10**, 116. — (5) Ann. chim. phys. **47**, 266. — (6) Journ. de chim. med. **4**, 575. — (7) Journ. d. Pharm., Mai 1888; J. pr. Chem. **14**, 270. — (8) J. pr. Chem. **14**, 277. — (9) Ann. Chem. Pharm. **25**, 818; **67**, 257. — (10) Daselbst **48**, 56.

new (1), Poumarède und Figuier (2) veröffentlichten Analysen weist Er nach, dafs die Zusammensetzung der verschiedenen Pectinkörper von derjenigen der Kohlehydrate wenig abweicht, und wo diefs der Fall ist, in Unreinigkeiten seinen Grund habe. Mit Hinweis auf Scheibler's (3) Untersuchungen über *Arabin* und *Arabinose* und Seine eigenen (4) über *Pararabin*, hält Er es für unstatthaft, die Gruppe der Pectinkörper länger festzuhalten und sieht in ihnen gallertgebende Kohlehydrate, die den Gummiarten zunächst zu stellen sind.

F. A. Flückiger (5) liefert eine Untersuchung des *Parillins*, auch *Sarsaparilla-Saponins*. Er stellte dasselbe aus der zerschnittenen und zerquetschten Sarsaparillawurzel dar, indem dieselbe einigemal mit Weingeist von 0,835 spec. Gew. erwärmt, die Füssigkeit bis auf ein Sechstel vom Gewicht der verwendeten Wurzel abdestillirt und der dicke Auszug hierauf mit seinem anderthalbfachen Gewicht Wasser versetzt wurde. Das ausgeschiedene lehmartige Parillin wird durch Decantation von der Flüssigkeit getrennt, dann in verdünntem Weingeist vertheilt, abfiltrirt und gewaschen. Es ist in schwachem Weingeist unlöslicher als in starkem sowie in Wasser. Aus kochendem Weingeist, nicht so aus Wasser, krystallisirt es in doppelt brechenden Blättchen oder Prismen, am schönsten aus Alkohol von 0,970 spec. Gew., nie aber in mefsbaren Krystallen. Aus verschiedenen Sarsaparillasorten wurde 0,18 bis 0,19 Proc. reines krystallisirtes Parillin gewonnen, dasselbe aber in den Wurzelstöcken von Smilax aspera, dann in den Chinaknollen (Tuber Chinae) nicht gefunden. Das lufttrockene Parillin ist wasserhaltig, verliert das Krystallwasser bei 100° und zwar 6 bis 12 Proc. desselben, sintert dann bei 140° und schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Es brennt einmal entzündet von selbst ab, indem schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt. Mit Wasser bildet das Parillin stark übersättigte Lösungen, bei mittlerer Temperatur wird es im Ver-

(1) Ann. Chem. Pharm. **51**, 355. — (2) JB. f. 1847 und 1848, 797. — (3) JB. f. 1873, 829. — (4) JB. f. 1875, 800. — (5) Arch. Pharm. [3] **10**, 532.

hältnifs 1 : 13,000 Thl. aufgenommen, 20 Thl. Wasser lösen es aber in der Siedhitze leicht, ohne dafs auch nach Wochen Krystallisation eintritt. Chloroform löst es gut, beim Verdampfen bleibt ein Syrup zurück, der aber aus Wasser krystallisirt. Das Parillin hat nicht die Niesen erregende Wirkung des Saponin's, in festem Zustand schmeckt es gar nicht kratzend, wohl aber in wässeriger, noch deutlicher in weingeistiger Lösung; es reagirt neutral und ist optisch inactiv. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, später durch Wasseranziehung ins prachtvoll Rothe übergehender Farbe, die tagelang anhält. Zehntel-Schwefelsäure färbt in der Wärme grün, dann roth, endlich braun, ähnlich Phosphorsäure. Salpetersäure oder Bromzusatz ändert an diesen Reactionen nichts. Wässerige Parillinlösung giebt mit weingeistigem, nicht wässerigem Bleizucker einen im Ueberschufs von Bleizucker oder Alkohol löslichen Niederschlag, auch Bleiessig und Gerbsäure fällen es. Fehling'sche Lösung wird in der Kälte nicht, in der Wärme erst nach Stunden reducirt, ebenso wird eine kalische Wismuthtartratlösung oder eine Lösung von Quecksilberjodid in Natriumdicarbonat nicht reducirt. Die Reduction tritt jedoch nach dem Kochen mit verdünnten Säuren ein, wobei vorerst ein theilweise wenigstens krystallisirbarer Zucker und ein in Wasser vollkommen unlösliches flockiges Spaltungsproduct, *Parigenin*, erhalten wird. Der Zucker reducirt alle obengenannte Lösungen. Bei dieser Spaltung sowie auch wenn diese durch Einleiten von Salzsäure in eine Parillin-Chloroformlösung vorgenommen wird, tritt eine überaus empfindliche grüne Fluorescenz ein, ebenso bei der Zersetzung durch Schwefelsäure. Sie verschwindet aber bei Zusatz von Wasser oder Ammoniak.

Flückiger (1) stellt das *Parigenin* dem *Saponin* an die Seite, glaubt, dafs verschiedene Saponine existiren, die vielleicht Glieder einer homologen Reihe sind, in die Er nächst dem Saponin von Rochleder (2), Schwarz und v. Payr (3), dann jenem von Christophsohn auch das Digitonin von Schmiede-

(1) Arch. Pharm. [3] 10, 532. — (2) JB. f. 1867, 748. — (3) JB. f. 1862, 487.

berg, dann das Cyclamin von Mutschler (1) rechnet. Für das Parillin wurde die Zusammensetzung nicht immer gleich gefunden, so einmal der Formel $C_{40}H_{69}O_{18}$ (ist gleich Saponin ($C_{32}H_{53}O_{18}$) + 8 CH_2) das anderemal $C_{48}H_{85}O_{18}$ (Saponin + 16 CH_2) entsprechend. Das Parigenin dürfte nach $C_{28}H_{42}O_4$ zusammengesetzt sein und die Bildung desselben nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Parillin}}{C_{40}H_{70}O_{18}}\ (2) - 2\,H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Parigenin}}{C_{28}H_{42}O_4}$$

vor sich gehen. Das Parigenin ist dem *Sapogenin* sowie dem *Cyclamiretin* nahe verwandt. Ebenso wie letzterer Körper wird es von schmelzendem Alkali schwer angegriffen und liefert dabei keine aromatische Substanz. Leicht jedoch wird es von Chloracetyl angegriffen.

J. Habermann (3) erhielt durch Behandlung des käuflichen *Glycyrrhizins* mit Eisessig einen fast farblosen Körper, der in meist halbkugeligen, aus prismatischen Nädelchen bestehenden Aggregaten anschiefst, überaus leicht löslich in Wasser, sehr löslich in starkem, schwer löslich in absolutem Alkohol, nicht löslich in Aether ist, einen intensiv süfsen, hinterher kratzenden Geschmack und in seinem Verhalten grofse Aehnlichkeit mit dem Glycyrrhizin von Gorup-Besanez (4) besitzt. Mit 2 Proc. Schwefelsäure enthaltendem Wasser gekocht scheidet er ein lichtgelb gefärbtes Harz ab, das denselben süfsen Geschmack wie die Muttersubstanz besitzt. Der krystallisirte Körper differirt in seiner Zusammensetzung im Kohlengehalte um mehrere Procente von der Substanz, wie sie Gorup-Besanez beschrieb.

W. A. Tilden (5) erhielt durch Oxydation von *Nataloïn* mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure nur Kohlensäure und Essigsäure. *Barbaloïn* oder *Soccotrinaloïn* wird unter den-

(1) Ann. Chem. **185**, 214. — (2) Die Differenz im Wasserstoffgehalt derselben Parillinformel (siehe oben) ist in der Originalabhandlung enthalten und weiter nicht besprochen. — (3) Ber. 1877, 871. — (4) JB. f. 1861, 757. — (5) Chem. Soc. J. 1877, **2**, 264.

selben Verhältnissen roth gefärbt, entläfst Kohlensäure und bildet einen braunen Niederschlag. Die Flüssigkeit enthält Essigsäure. Der Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Eisessig oder Essigäther, oder Lösen in Wasser und Fällen mit Schwefelsäure gereinigt. Am reinsten wird er durch Sublimation gewonnen, wo allerdings der gröfste Theil verkohlt. Das Sublimat wird sodann aus Essigäther umkrystallisirt und so in orangfarbenen Körnern und blässer gefärbten Nadeln erhalten. Dies Oxydationproducte des Barbadosaloïns und Soccotrinaloïns sind identisch. Tilden nennt den so gewonnenen Körper *Alloxanthin*; dieser schmilzt theilweise bei 260 bis 265° und sublimirt dabei etwas in orangerothen mikroskopischen Schuppen. Er ist leicht löslich in Wasser, wird durch Säuren wieder gefällt, kaum löslich in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform. Alkohol löst spärlich, ebenso Aether, leicht aber Eisessig und Essigäther. In Aetznatron löst es sich hell kirschroth auf, die spectroskopisch untersuchte Lösung zeigt keine Linien, sondern ein continuirliches Absorptionsspectrum vom Violett bis zur Mitte des Gelb. Mit Zinkstaub destillirt liefert es einen grünlich fluorescirenden Kohlenwasserstoff, der in verschiedenen Fractionen zwischen 204 und 205° sich verflüssigte und mit Eisessig und Chromsäure einen bei 283° schmelzenden Körper, vermuthlich Anthrachinoncarbonsäure (Schmelzp. 280°) lieferte. Der Kohlenwasserstoff ist also wahrscheinlich Methylanthracen, welches mit der Beobachtung von E. Schmidt (1) übereinstimmt. Alloxantin färbt schlecht, vorsichtig mit Aetzkali geschmolzen bildet es eine indigblaue Masse, die sich in Wasser purpurroth löst. Säuren fällen hieraus einen gelben Niederschlag. Es giebt mit Baryt- und Bleisalzen unlösliche Niederschläge. Die Zusammensetzung des *Alloxantins* ist wahrscheinlich die eines Methyltetroxyanthrachinons $C_{14}H_3(OH)_4O_2 . CH_3$, obschon die Analysen dafür nicht besonders stimmen. Acetylverbindung, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erzeugt, die ähnlich der Mutter-

(1) JB. f. 1875, 828; vgl. diesen JB. S. 386 f.

substanz ist, bestätigt die obige Formel. Sie ist $C_{15}H_9(C_2H_3O)O_6$, demnach ein Monoacetylalloxantin. Alloxantin mit rauchender Salpetersäure in der Kälte behandelt liefert ohne Gasentwicklung eine Lösung, die auf Zusatz von Wasser eine gelbe Nitrosäure fallen läfst, die in angesäuertem Wasser etwas und in Alkalien und Kaliumacetat mit dunkelrother Farbe löslich ist. Das Kaliumsalz ist in Wasser sehr löslich, weniger in Kaliumacetat. Durch Schwefelammonium wird es blau gefärbt wie Hydrochrysammid. Chrysamminsäure kann nicht nachgewiesen werden, wohl aber etwas Pikrinsäure. Er vermuthet in dem Nitroproduct Aloëtinsäure, die als Trinitroalloxantin aufgefafst werden kann.

Eiweifskörper.

Th. Weyl (1) liefert Beiträge zur Kenntnifs *thierischer* und *pflanzlicher Eiweifskörper*. *Vitellin* aus Eigelb in verdünnter Kochsalzlösung gelöst coagulirt, wenn die Lösung neutral ist, bei 75°; bei allmählicher Temperatursteigerung findet schon bei 70° partielle Gerinnung statt, bei rapider Wärmezufuhr erfolgt die Coagulation erst bei 80°. Ein mit dem Vitellin in allen bekannten Reactionen übereinstimmender Körper wurde im menschlichen *Fruchtwasser* in einem Falle von Hydramnion gefunden. Das in Kochsalzlösung gelöste, durch Wasser gefällte Vitellin geht bei längerem Stehen unter Wasser leicht in ein Albuminat (Caseïn) über; es ist alsdann unlöslich in Kochsalzlösung, dagegen löslich in 1 procentiger Sodalösung. Frisch bereitetes Vitellin in 1 procentiger Sodalösung gelöst, wird durch Wasser allein schwierig gefällt, beim Einleiten von Kohlensäure tritt reichliche Fällung ein. Setzt man zu in Wasser suspendirtem Vitellin einige Tropfen Sodalösung, so wird die Flüssigkeit momentan klar, trübt sich bald wieder, klärt sich auf wiederholten Zusatz,

(1) Pflüger's Arch. 12, 635; Zeitschr. physiolog. Chem. 1, 72.

um sich bald wieder zu trüben; diese Erscheinung läfst sich bisweilen drei- bis viermal in derselben Flüssigkeit wiederholen und sie scheint allen in 1procentiger Sodalösung gelösten und durch Kohlensäure gefällten Globulinen eigenthümlich zu sein. *Myosin* aus Pferdefleisch in 10procentiger Kochsalzlösung gelöst coagulirt bei 55 bis 60°. Das Myosin geht bei längerer Berührung mit Wasser in Albuminat über und wird dann in verdünnter Kochsalzlösung unlöslich. Myosin ist durch Wasser schwerer fällbar, als Vitellin. Im Eiweifsharne hat Weyl niemals Myosin nachweisen können: *Serumglobulin* aus Rinderblutserum, durch Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit Essigsäure und Einleiten von Kohlensäure dargestellt, löst sich in 10procentiger Kochsalzlösung und wird daraus durch Wasser sowie durch Sättigen mit Kochsalz, im letzteren Falle aber nicht vollständig gefällt. Die neutrale Lösung coagulirt bei 75°. Das Serumglobulin geht bei längerer Berührung mit Wasser in Albuminat über; wird es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, so kann es bei allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 100° erwärmt werden, ohne dafs es seine Eigenschaften ändert. Das nach Kühne's Vorschrift bereitete *Serumcaseïn* stimmt in allen Reactionen mit Kühne's *Globulin* überein. Da nun *Paraglobulin (fibrinoplastische Substanz)* nur durch die Beimengung des Fibrinfermentes von Kühne's Globulin verschieden ist, da ferner zwischen Globulin und Serumcaseïn kein bisher nachweisbarer Unterschied besteht, so folgt, dafs im Blutserum nur eine Globulinsubstanz, das Serumglobulin, enthalten ist.

Bezüglich der *pflanzlichen* Eiweifskörper hat Weyl Folgendes ermittelt. Die Existenz von in Wasser löslichen pflanzlichen Eiweifskörpern, ähnlich dem Eieralbumin der Thiere, ist bisher nicht erwiesen. Die *pflanzlichen Globuline* zeigen dieselben Reactionen, wie die thierischen Globuline und wie die thierischen Eiweifskörper überhaupt. Das aus den Samen von Hafer, Mais, Erbsen, süfsen Mandeln, weifsem Senf und Paranüssen durch Kochsalzlösung extrahirte *Pflanzenvitellin* stimmt in allen Reactionen mit dem Vitellin aus Eigelb überein. Die *Proteïnkörner der Paranufs* enthalten membranlose Krystalle, aus

Vitellin bestehend, welches alle dem Vitellin zukommenden Reactionen zeigt und bei 75° coagulirt. Die Membran der Krystalle bildet sich nur bei längerer Berührung mit Wasser, sie ist eine Niederschlagsmembran. Die Vitellinkrystalle sind doppelbrechend. Die Asche des Vitellins besteht der Hauptsache nach aus Phosphaten, welche dem Vitellin mechanisch beigemengt sind. Die Elementaranalyse ergab für reines Vitellin : 52,43 Proc. Kohlenstoff, 7,12 Proc. Wasserstoff, 18,1 Proc. Stickstoff, 0,55 Proc. Schwefel. Das analysirte Vitellin war frei von Nuclein und Lecithin und mufs deshalb als die reinste bisher bekannte Globulinsubstanz angesehen werden. In den Samen von Weizen, Erbsen, Hafer, weifsem Senf, süfsen Mandeln findet sich noch eine zweite Eiweifssubstanz, das *Pflanzenmyosin*, welches alle Reactionen mit dem Myosin der quergestreiften Muskeln gemein hat und bei 55° bis 60° coagulirt. In frischen Pflanzensamen existiren keine caseïnartigen Körper (Albuminate). Alle bisher als Pflanzencaseïn bezeichneten Stoffe sind Kunstproducte oder durch secundäre Processe in den Samen entstanden, welche mit der natürlichen Entwickelung der Pflanze nichts zu thun haben. Bei Berührung mit Wasser, mit Säuren oder mit Alkalien gehen wahrscheinlich alle thierischen und pflanzlichen Globuline erst in Albuminate, später in coagulirte Eiweifsstoffe über.

H. Ritthausen (1) kritisirt die vorausgehenden Resultate von Weyl, wendet sich auch gegen Hoppe-Seyler, der in Seiner physiologischen Chemie (1. Theil, S. 75) die Ansicht ausspricht, dafs die in Knospen, jungen Trieben und Samen von Pflanzen enthaltenen Eiweifsstoffe Globulinsubstanzen seien und dafs die von Ritthausen gemachten Angaben über die pflanzlichen Eiweifsstoffe sich nicht auf reine unveränderte Eiweifsstoffe beziehen, sondern auf mehr oder weniger zersetzte und ungenügend gereinigte Körper. Ritthausen vertheidigt Seine Methode zur Darstellung der pflanzlichen Eiweifskörper, durch welche eine Zersetzung derselben nicht möglich sei, erinnert

(1) Chem. Centr. 1877, 567, 586; Pflüger's Arch. Physiol. 15, 269.

daran, dafs Er auf Verunreinigungen sorgfältig geprüft habe und erklärt die Angriffe Hoppe-Seyler's für unbegründet. Er hält nach wie vor auf Grund der Ergebnisse zahlreicher Elementaranalysen die pflanzlichen Eiweifskörper für verschieden von den thierischen.

P. Schützenberger (1) hat bei der *Zersetzung von Albumin mit Barythydrat,* die Er in grofsem Mafsstabe ausführte, eine neue Amidoverbindung erhalten, für welche der Name *Tyroleucin* vorgeschlagen wird. Zum Behufe seiner Darstellung wird die nach dem Kochen des Albumins mit Barytwasser resultirende Flüssigkeit durch Kohlensäure vom Baryt befreit, das Filtrat eingedampft und zur Krystallisation gestellt. Die syrupartige Mutterlauge wird von der Krystallmasse (welche hauptsächlich aus Leucin, Tyrosin und Butalanin besteht) getrennt, mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure bis zur vollständigen Ausfällung des Baryts versetzt. Das Filtrat vom schwefelsauren Baryt liefert beim Eindampfen eine Krystallisation, die so oft aus heifsem Wasser umkrystallisirt wird, bis sie constante Zusammensetzung nach der Formel $C_7H_{11}NO_2$ zeigt. Das Tyroleucin ist weifs, kreideartig in kugeligen Massen krystallisirt; 100 Thl. Wasser von 16° lösen 5,3 Thl. desselben, in heifsem Wasser ist es leichter löslich, in Alkohol schwer, in Aether unlöslich. Bei 245 bis 250° schmilzt es unter Zersetzung und liefert dabei Wasser, das Carbonat einer flüchtigen, nach Rettig riechenden Base, ein weifses schneeartiges Sublimat und im Rückstande bleibt ein gelbes, nach dem Erkalten erstarrendes Oel. Die flüchtige Base giebt ein Platindoppelsalz von der Formel $PtCl_4$, 2(ClH, $C_8H_{11}N$); das weifse Sublimat zeigt die Eigenschaften des Butalanins, der nicht flüchtige ölige Destillationsrückstand hat die Zusammensetzung C_7H_9NO. Die Zersetzung des Tyroleucins vollzieht sich demnach nach folgenden Gleichungen :

(1) Compt. rend. 84, 124.

I. $C_7H_{11}NO_2 = H_2O + C_7H_9NO$;

II. $2C_7H_{11}NO_2 = CO_2 + C_8H_{11}N + C_5H_{11}NO_2$.

Das *Leucein* $C_6H_{11}NO_2$ ist wahrscheinlich als eine Verbindung von gleichen Moleculen Tyroleucin und Butalanin anzusehen: $C_7H_{11}NO_2 + C_5H_{11}NO_2 = 2\,C_6H_{11}NO_2$.

E. Baumann (1) beobachtete, dafs bei der *Fäulnifs von Eiweifs* constant eine gewisse Menge *Phenol* gebildet wird; dieses Phenol ist nicht etwa durch eine weitere Zersetzung des Tyrosins entstanden, denn dieses liefert auch bei längerem Stehen mit fauligen Substanzen kein Phenol, wohl aber entsteht Phenol, wenn man Paraoxybenzoësäure mit Pankreas faulen läfst. Das Auftreten von Phenol bei der Fäulnifs von Eiweifskörpern ermöglicht eine Erklärung für das Auftreten von phenylschwefelsaurem Salze im Harne von Hunden, welche längere Zeit nur mit Fleisch gefüttert worden sind.

Ph. van Tieghem (2) hat die bei der *Keimung* vor sich gehenden Veränderungen studirt, welche das den Embryo umgebende *Eiweifs* erleidet.

O. Loew (3) hat die *Einwirkung des Cyans auf Albumin* studirt; Er findet als Resultate Seiner Versuche: 1) Cyan wird direct vom Albumin aufgenommen, unter gleichzeitiger Bindung von Wasser. 2) Die Additionsproducte verlieren bei Einwirkung der Alkalien einen Theil des Cyans und das Wasser wieder, wobei stickstoffreiche eigenthümliche Körper entstehen. 3) Eine Atomgruppe von geringem Moleculargewicht löst sich vom Albumin los, indem sie eine relativ bedeutende Quantität Cyan und Wasser aufnimmt. *(Oxamoïdin.)*

A. Schmidt (4) hat weitere (5) Untersuchungen über *Fibringerinnung* angestellt. Er hält die Fibringerinnung für einen Fermentationsprocefs, bei welchem die fibrinogene und die fibrinoplastische Substanz unter der Einwirkung eines eigen-

(1) Ber. 1877, 685. — (2) Compt. rend. 84, 578. — (3) J. pr. Chem. [2] 16, 60. — (4) Compt. rend. 85, 78, 112. — (5) Vgl. JB. f. 1861, 793.

thümlichen Fermentes, des *Fibrinfermentes*, und bei Gegenwart geringer Mengen eines neutralen Alkalimetallsalzes in unlösliche Körper übergehen. Das Ferment präexistirt nicht, sondern bildet sich, wenn spontan gerinnbare Flüssigkeiten ihren natürlichen Verhältnissen entzogen werden. Die Bildung des Fermentes kann von allen Protoplasma enthaltenden Zellen ausgehen. Im lebenden Organismus können die Flüssigkeiten wegen Mangel des Fermentes nicht gerinnen; dieses beginnt sich zu bilden und zu wirken, sobald die Flüssigkeiten den Organismus verlassen; nach vollendeter Fibringerinnung findet sich das Ferment in dem Serum angesammelt. Das Ferment entsteht durch einen Zersetzungsprocefs der farblosen Blutkörperchen, der Lymphkörperchen u. s. w.; dieser Procefs beginnt, sobald die diese Zellen enthaltenden Flüssigkeiten den Organismus verlassen. Mit dem Fermente wird bei der Zerstörung der Zellen auch eine neue Quantität fibrinoplastischer Substanz geliefert. Unter der Wirkung des Fermentes verschwindet die fibrinogene Substanz vollständig, während die im Ueberschufs vorhandene fibrinoplastische Substanz und das Ferment im Serum vorhanden bleiben, welche beide sich zusammen leicht abscheiden, aber nur sehr schwer von einander trennen lassen. Bei 0° ist die Fermentbildung bedeutend verlangsamt, concentrirte Lösungen der neutralen Alkalimetallsalze verhindern sie fast vollständig. Nicht nur die Fermentbildung wird durch Kälte und concentrirte Salzlösungen beeinträchtigt, sondern auch die Fermentwirkung. Schmidt nennt solche Flüssigkeiten *proplastische*, die kein Fibrinferment, aber fibrinogene und fibrinoplastische Substanz enthalten, ferner diejenigen *fibrinogene*, welche nur fibrinogene Substanz enthalten. Die Darstellung des Fibrinfermentes nimmt Schmidt in folgender Weise vor: Blutserum wird mit dem 15 bis 20 fachen Volumen von starkem Alkohol versetzt und durch wenigstens vier Wochen hingestellt, hierauf wird das Coagulum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, gepulvert und mit Wasser extrahirt; die wässerige filtrirte Lösung enthält das Ferment, Spuren von Salzen und etwas fibrinoplastische Substanz, welche durch den Alkohol nicht vollständig coagulirt

58*

war, man kann die letztere durch Kohlensäure entfernen. Läfst man den Alkohol mehrere Monate mit dem Coagulum des Serums in Berührung, so nimmt dann Wasser nur mehr kaum nachweisbare Spuren von fibrinoplastischer Substanz auf. Wird die Lösung des reinen Fermentes einer proplastischen Flüssigkeit zugesetzt, so tritt früher oder später Gerinnung ein. Auch defibrinirtes Blut kann man zur Bereitung des Fermentes benutzen. Eine reine Lösung des Fermentes bewirkt in jenen klaren serösen Exsudaten, welche nur fibrinogene, aber keine fibrinoplastische Substanz enthalten, wie z. B. die Pericardialflüssigkeit des Pferdes oder Hydroceleflüssigkeit, keine Gerinnung, dagegen erfolgt in diesen Flüssigkeiten Gerinnung, wenn ihnen Ferment und fibrinoplastische Substanz zugesetzt wird. Zur Bildung des Fibrins ist für eine bestimmte Menge der fibrinogenen auch eine bestimmte Menge der fibrinoplastischen Substanz erforderlich, ein Ueberschufs der letzteren liefert kein Fibrin mehr. Reine fibrinoplastische Substanz, frei von Ferment, läfst sich aus dem Eieralbumin gewinnen. Zur Bildung des Fibrins ist auch eine bestimmte Menge eines neutralen Alkalimetallsalzes erforderlich. Wenn man einen von Blut gänzlich befreiten Froschmuskel auspreſst, so erhält man eine Flüssigkeit, in der Fibrinferment enthalten ist.

O. Schmiedeberg (1) hat eine Methode zur künstlichen Darstellung der *Paranufskrystalle* beschrieben. Die zerkleinerten Nufskerne werden mit einer Lösung von Olivenöl in Petroleumäther auf einem Leinentuche geknetet, die durchgegangenen Proteïnkörner durch Waschen mit Petroleumäther von Fett befreit und getrocknet; die trockenen Proteïnkörner werden hierauf mit viel destillirtem Wasser von 30 bis 35° behandelt, die erhaltene Lösung wird wiederholt filtrirt, bis sie klar geworden, dann in dieselbe Kohlensäure eingeleitet, wodurch ein dem *Vitellin* in allen Eigenschaften entsprechender Niederschlag entsteht. Der mit Wasser von 30 bis 35° gewaschene Nieder-

(1) Zeitschr. physiolog. Chem. 1, 205.

schlag wird mit gebrannter Magnesia versetzt und sodann mit Wasser von 30 bis 35° behandelt; die filtrirte Lösung liefert, wenn sie bei einer constanten Temperatur von 30 bis 35° eingedampft wird, mohnkorngroſse, vorzüglich ausgebildete, eigenthümlich glitzernde, polyëdrische Krystalle, welche ihrer Darstellung nach als die *Magnesiumverbindung des Vitellins* anzusehen sind. Es ist Schmiedeberg auch gelungen, die Calcium- und Barymverbindung krystallisirt zu erhalten, durch Versetzen der Magnesiumverbindung mit Chlorcalcium und Chlorbaryum. Aus Erbsen konnte ein krystallisirendes Vitellin nicht erhalten werden, wahrscheinlich ist das darin ursprünglich vorhanden gewesene Vitellin durch Säure in Legumin verwandelt worden. Die Identität der besprochenen Krystalle mit den in der Paranuſs enthaltenen sogenannten Krystalloïden unterliegt kaum einem Zweifel.

Huppert (1) giebt folgende charakteristische Reactionen auf *Paralbumin* an : 1) Sein Verhalten beim Kochen unter Zusatz von Essigsäure; während es nämlich leicht gelingt, bei einer Serumalbuminlösung den Zusatz der Essigsäure so zu wählen, daſs beim Aufkochen alles Albumin in groſsen Flocken sich abscheidet und die Flüssigkeit klar wird, gelingt dieſs beim Paralbumin nicht; wie auch die zugesetzte Säure gewählt ist, die Flüssigkeit bleibt immer milchig. 2) In einer paralbuminhaltigen Flüssigkeit entsteht Zucker, wenn sie einige Zeit mit 0,1 proc. Salzsäure auf dem Wasserbade digerirt wird. Das Paralbumin ist nicht charakteristisch für Ovarialcysten, es kommt auch in Ascitesflüssigkeit und in anderen Cysten vor.

Lubawin (2) hat das *Nucleïn* aus dem Caseïn der Kuhmilch untersucht. Er entfettete käufliches Caseïn in einem Extractionsapparate, lieſs dann bei 40° künstlichen Magensaft einwirken, wusch das Ungelöstgebliebene mit heiſsem und kaltem Wasser, löste sodann in 1 proc. Sodalösung, fällte die filtrirte

(1) Zeitschr. anal. Chem. 16, 248; Centr. d. med. Wiss. 1876, 765. — (2) Ber. 1877, 2237.

Lösung mit schwacher Salzsäure und wusch den entstandenen Niederschlag nach einander mit Wasser, Alkohol, Aether. Daſs das Nucleïn nicht phosphorsaures Caseïn ist, schlieſst Lubawin aus folgendem Verhalten. Eine Lösung des Nucleïns in überschüssiger Sodalösung zeigt beim Dialysiren erst Spuren von Phosphorsäure im Diffusat, wenn schon Zersetzung eingetreten ist; die Synthese des Nucleïns aus Caseïn und phosphors. Natron gelingt nicht; wenn nämlich Caseïn in einer Lösung von phosphors. Natron gelöst wird, so fällt Magnesiamixtur die gesammte Phosphorsäure, während die Phosphorsäure des Nucleïns bei gleicher Behandlung nicht gefällt wird. Wird die Lösung des Caseïns in einer wässerigen Lösung von phosphorsaurem Natron mit 1 proc. Salzsäure versetzt, so verschwindet der durch die ersten Tropfen hervorgebrachte Niederschlag bei weiterem Zusatz; die entstandene Lösung giebt einen Niederschlag beim vorsichtigen Neutralisiren mit Ammoniak, sowie nach Zusatz von Kochsalz- oder Salmiaklösung. Wird Nucleïn in einer Lösung von phosphorsaurem Natron gelöst, so entsteht in dieser Lösung durch die ersten Tropfen Salzsäure ein Niederschlag, der auf weiteren Zusatz derselben nicht verschwindet. Lubawin hält das Nucleïn für ein Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen Verbindungen. Es zeigen die aus der Sodalösung durch Salzsäure erhaltenen partiellen Fällungen verschiedene Zusammensetzung, dann sind die bei der partiellen Fällung durch gleiche Mengen von Salzsäure erhaltenen Niederschläge in ihrer Quantität verschieden. Die Isolirung der in dem Nucleïn enthaltenen einzelnen chemischen Individuen ist bis jetzt nicht gelungen. Nucleïn hat einen ausgeprägt sauren Charakter, röthet Lackmus, zersetzt Natriumcarbonat und selbst Natriumacetat. Die Lösung des Nucleïns in Natriumacetatlösung giebt mit Zink-, Kupfer- und Bleisalzen Niederschläge, der Bleiniederschlag ist weiſs, körnig und läſst sich leicht auswaschen; die Fällung des Nucleïns durch essigsaures Blei ist nicht vollständig; fractionirte Fällung liefert Niederschläge von verschiedenem Bleigehalte.

R. Herth (1) hat über die chemische Natur des *Peptons* und sein Verhältnifs zum Eiweifs eine Untersuchung ausgeführt. Das erforderliche Material wurde in folgender Weise dargestellt. Gekochtes Eiweifs wurde fein zerrieben, mit 1 proc. Phosphorsäure, dann mit heifsem Wasser extrahirt, in verdünnte (0,65 Proc. haltige) Phosphorsäure eingetragen und nach Zusatz gereinigter Pepsinlösung mehrere Stunden einer Temperatur von 40° ausgesetzt, sodann wurde die ganze Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, mit frisch gefälltem Bleicarbonat neutralisirt, filtrirt und im Filtrat der geringe Bleiüberschufs durch Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem vom Schwefelblei erhaltenen Filtrate wurde nach gehöriger Concentration auf dem Wasserbade das Pepton durch Alkohol gefällt, durch wiederholtes Lösen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol, endlich durch Extrahiren mit Aether gereinigt. Die noch hartnäckig anhaftenden geringen Mengen von Eiweifs, welche durch Ferrocyankalium und Essigsäure, sowie durch basisch essigsaures Blei angezeigt wurden, konnten durch nochmalige Einwirkung von möglichst gereinigter Pepsinlösung entfernt werden. Das so bereitete Pepton war rein weifs, löste sich leicht und vollkommen in Wasser zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit. Das durch Alkohol als käsige Masse gefällte Pepton zeigte, nachdem der Alkohol verdampft war, auf dem Wasserbade die von Adamkiewicz beschriebene Erscheinung des Schmelzens; war aber das Pepton bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknet, wobei es noch immer einige Procent Wasser enthielt, die erst bei 100° fortgingen, so trat diese Schmelzerscheinung nicht auf. Dieses Pepton wurde gefällt durch Alkohol, durch Bleiacetat und Ammoniak, endlich durch Quecksilberchlorid. Die Analyse ergab : 1 Proc. Asche, 52,53 Proc. Kohlenstoff, 7,04 Proc. Wasserstoff, 16,72 Proc. Stickstoff im Mittel. Die durch Alkohol einerseits, durch Bleiacetat und Ammoniak andererseits erhaltenen fractionirten Fällungen zeigten bei der Elementaranalyse keinen merklichen

(1) Zeitschr. physiolog. Chem. 1, 277.

Unterschied in der Zusammensetzung, weshalb Herth das Pepton für einen einheitlichen Körper hält. Bezüglich des Verhältnisses zum Eiweifs hebt Herth hervor, dafs die Veränderungen, welche das Eiweifs beim Uebergange in Pepton erleidet, sich hauptsächlich in der unzerstörbaren Löslichkeit im Wasser und in der Unwirksamkeit der prägnantesten Fällungsmittel für Eiweifs manifestiren; Er denkt sich die Umwandlung des Eiweifses in Pepton als die einfache Lösung einer Polymerisation, welche wahrscheinlich nur bis zu einem gewissen Grade der Vereinfachung geht; die Annahme einer Rückverwandlung in gewöhnliches Eiweifs hat dann nichts Gezwungenes an sich. Zum Schlusse unterzieht Herth noch die wichtigsten früheren Arbeiten über Pepton einer Kritik.

A. Adamkiewicz (1) hat Untersuchungen über die *Natur und den Nährwerth des Peptons* ausgeführt. Das Material war aus frischem Fibrin durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure und einem Glycerinauszuge der Schleimhaut von Schweinemägen, Entfernen der noch unveränderten Eiweifssubstanz nach der eingeleiteten Verdauung und endlich Fällung mit Alkohol, Extrahiren mit Alkohol und Aether und Wiederholen der beiden letzten Operationen dargestellt worden. Adamkiewicz hält das Syntonin nicht für ein unbedingt nothwendiges Zwischenglied bei der Peptonbildung aus Eiweifs; nach Ihm ist als Pepton derjenige Theil einer verdauten Eiweifslösung zu betrachten, welcher frei von Syntonin ist und aus neutraler Lösung durch Aenderung der Reaction nicht gefällt wird. Das Pepton zeigt bezüglich seines Gehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff grofse Uebereinstimmung mit den Eiweifskörpern, dagegen enthält es viel weniger Aschenbestandtheile, als diese. Die Unterschiede zwischen Eiweifs und Pepton, dafs ersteres bei schwach saurer Reaction in der Hitze gerinne, letzteres nicht und dafs das Pepton durch verschiedene, das Eiweifs

(1) Die Natur und der Nährwerth des Peptons, Berlin 1877, Verlag von A. Hirschwald.

fällende Reagentien nicht gefällt wird, erkennt Adamkiewicz nicht an, da auch das gewöhnliche Eiweifs die Eigenschaft, in der Hitze nicht fest zu werden, erlangen kann, wenn man ihm die locker anhaftenden Salze durch Dialyse entzieht und da concentrirte Peptonlösungen durch Essigsäure und Blutlaugensalz, durch Essigsäure und Kochsalz, sowie durch Salpetersäure gefällt werden; nur in sehr verdünnten Peptonlösungen tritt bei Anwendung der genannten Fällungsmittel keine Trübung auf. Gegen Eisessig und Schwefelsäure zeigt das Pepton dasselbe Verhalten, wie das Eiweifs; Adamkiewicz ist auf Grund des ähnlichen Verhaltens der Ansicht, dafs das Pepton dem Eiweifs näher stehen müsse, als den Producten der Eiweifszersetzung. — Ein wichtiger Unterschied zwischen Pepton und Eiweifs besteht darin, dafs salzarmes Eiweifs nach Zusatz der verlorenen Salze in der Wärme wieder fällbar wird, während das durch Salze, Alkohol und selbst durch Salpetersäure gefällte Pepton trotz der Gegenwart dieser Fällungsmittel sich in der Wärme wieder auflöst. Das Pepton besitzt die leicht schmelzbaren Körpern zukommende Neigung, sich in der Wärme zu verflüssigen; wird frisch durch Alkohol gefälltes Pepton langsam erwärmt, so beobachtet man schon bei 70 bis 80°, dafs die Masse durchscheinend wird und sich verflüssigt; beim Abkühlen wird die Masse wieder trübe, starr und fest, aber sie behält die Eigenschaft, beim Abkühlen fest zu werden und in der Wärme sich zu verflüssigen, so lange bei, als sie im Besitze des geringsten Restes von Wasser bleibt, welchen ihre Substanz im erstarrten Zustande einschliefst. In der Schmelzbarkeit des Peptons ist nach Adamkiewicz die ganze Summe jener Eigenthümlichkeiten vereinigt, welche das Pepton von dem unveränderten Eiweifs unterscheidet. Das Pepton enthält eben so wie das Eiweifs Schwefel und liefert beim Kochen mit Kalilauge Schwefelkalium; aus diesem Verhalten des Schwefels schliefst Adamkiewicz auf die Integrität des Eiweifsmoleküls im Pepton. Die Verdauung hat am genossenen Eiweifs zwei Aufgaben zu erfüllen, nämlich es von einem Theil seiner Salze zu befreien und dann jenen eigenthümlichen Procefs der Schmel-

zung herbeizuführen, durch den das Molekularschema in der Eiweißsmaterie aufgehoben wird. Das erstere geschieht durch Extraction mittelst des sauren Magensaftes, das letztere durch die Wirkung eines Fermentes. Versuche über den Nährwerth des Peptons haben ergeben, dafs alle Einwände beseitigt sind, die gegen den nährenden Werth des Peptons hätten sprechen können.

V. Griefsmayer (1) hat die *Proteïne der Würze* und des *Bieres* untersucht; sie bestehen aus speciellen *Peptonen* und *Parapeptonen*, auf welche die Reaction mit Kupfersulfat und Natronlauge keine Anwendung findet.

C. Gaehtgens (2) erhielt bei der *Zersetzung des Leims* durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure : Asparaginsäure, Glutaminsäure, beide in geringen Mengen, eine in farblosen Prismen krystallisirende Verbindung, welcher nach der Elementaranalyse die Formel $C_{11}H_{23}N_3O_6$ zukommt und zwei Substanzen, deren Zusammensetzung jener des Alanins und der Amidobuttersäure sehr nahe kommt. Das aus der Asparaginsäure gewonnene Kupfersalz zeigte bezüglich seiner Zersetzlichkeit bei höheren Temperaturen ein Verhalten, welches mit dem von asparaginsaurem Kupfer, das aus Asparagin, pflanzlichen Eiweifskörpern u. s. w. erhalten war, nach den darüber vorliegenden Angaben nicht übereinstimmte, so dafs Gaehtgens sich zu der Ansicht hinneigt, es könne die aus dem Leim durch dessen Zersetzung mit Schwefelsäure resultirende Asparaginsäure von jener aus thierischen und pflanzlichen Eiweifskörpern herstammenden verschieden sein. Bezüglich der Verbindung von der Zusammensetzung $C_{11}H_{23}N_3O_6$ hält es Gaehtgens für möglich, dafs sie sich durch wiederholtes Umkrystallisiren in die drei Verbindungen $C_3H_7NO_2$, $C_4H_9NO_2$ und $C_4H_7NO_2$ trennen läfst.

(1) Ber. 1877, 617. — (2) Zeitschr. physiolog. Chem. 1, 299.

Pflanzenchemie.

A. Emmerling (1) hat Seine (2) Studien über *pflanzenchemische* Vorgänge fortgesetzt. Er hat jetzt eine Reaction bearbeitet, welche möglicherweise in Beziehung steht zu den chemischen und lösenden Wirkungen, welche die Pflanze durch Vermittelung ihrer Wurzel auf die unlöslichen Bodenbestandtheile ausübt und durch welche dieselbe in der verhältnifsmäfsig kurzen Zeit ihrer Entwickelung mit Mineralstoffen versorgt wird. Da die Kohlensäure mit ihrer Lösungswirkung kaum ausreicht, so mufste an die organischen Säuren gedacht werden und es wurde vor allem die weit verbreitete Oxalsäure in Betracht gezogen, indem Emmerling die Wirkung sehr verdünnter Oxalsäurelösungen auf Spaltungsstücke von isländischem Doppelspath einwirken liefs. Die Einwirkung der verdünnten Oxalsäurelösung (0,9 g im Liter) auf den Kalkspath war verschwindend klein, die geringen Mengen von dem gebildeten oxalsauren Kalk hafteten als fester Ueberzug auf dem Kalkspathstücke und hinderten die weitere Einwirkung der Säurelösung. Wesentlich anders waren die Resultate, als der Oxalsäurelösung eine minimale Menge freier Salpetersäure zugesetzt wurde; es bildeten sich nun reichliche Sedimente von oxals. Kalk und der ganze Vorgang gewährte das Bild einer fortlaufenden Zertrümmerung der Kalkspathkrystalle. Da schon minimale Mengen von Salpetersäure (0,063 g, ja selbst 0,0126 g im Liter) diese Wirkung hervorbringen, so kann sie als eine fermentartige bezeichnet werden; die Salpetersäure erzeugt zunächst kleine Mengen von salpetersaurem Kalk, die sofort von der Oxalsäure zersetzt werden, wodurch die Salpetersäure zu neuer Wirkung frei wird. Da Emmerling früher nachgewiesen hatte, dafs aus salpetersauren Alkalien in sehr verdünnten Flüssigkeiten durch Oxalsäure Salpetersäure frei gemacht werde, so wurden nun verdünnte Lösungen von Oxalsäure und salpetersaurem Kalium auf Kalkspath gegossen. Während die Wirkung reiner Lösungen von Oxalsäure und

(1) Ber. 1877, 650. — (2) JB. f. 1872, 794.

salpetersaurem Kalium, jeder für sich allein, verschwindend klein ist, zersetzte die gemischte Lösung beider Reagentien beträchtliche Mengen von Kalkspath. Die Oxalsäure macht aus dem Salpeter zuerst Salpetersäure frei und diese kommt dann wie in den früher beschriebenen Versuchen zur Wirkung. Da in den thätigen Wurzelzellen die organischen Säuren des Pflanzensaftes mit den aus dem Boden aufgesaugten löslichen Salzen zusammentreffen, so sind die Verhältnisse der beschriebenen Reactionen geliefert und es ist anzunehmen, dafs durch diese die lösende Wirkung der schwer löslichen Bodenbestandtheile ermöglicht wird.

J. W. Moll (1) hat Versuche über die *Aufnahme der Kohlensäure durch die Pflanzen* angestellt und ist zu folgenden Resultaten gelangt : In kohlensäurefrei gehaltenem Raume bildet ein Blatt oder Blattstück nie Stärke in sichtbarer Menge, wenn auch organisch mit ihm verbundene, selbst unmittelbar angrenzende ober- und unterirdische Pflanzentheile sich in einer kohlensäurereichen Atmosphäre befinden. Die Stärkebildung eines Blattes oder Blattstückes in freier Luft wird nicht sichtbar beschleunigt, wenn sich ein mit diesem Blatte oder Blattstücke organisch verbundener Theil derselben Pflanze in einer Atmosphäre befindet, deren Kohlensäuregehalt den der gewöhnlichen Luft bedeutend überragt. Die im Boden der Wurzel zur Verfügung stehende Kohlensäure kann in den Blättern derselben Pflanze weder in kohlensäurefreiem Raume eine sichtbare Stärkebildung veranlassen, noch die in der freien Luft stattfindende Stärkebildung sichtbar beschleunigen.

J. Böhm (2) hat eine Methode aufgefunden, den Nachweis der Einwanderung von *Stärke* in stärkefreie Chlorophyllkörner zu liefern. Es hat sich herausgestellt, dafs die Bildung von Stärke in entstärkten Chlorophyllkörnern auf Kosten von in die betreffenden Zellen eingewanderten Stoffen ein vom Lichte gänz-

(1) Dingl. pol. J. **226**, 109; Landw. Jahrb. 1877, 327; Arch. néerland. **12**, 399. — (2) Ber. 1877, 1804.

lich unabhängiger Organisationsprocefs ist. Werden noch im Wachsthum begriffene Primordialblätter der Feuerbohne, deren Endknospen frühzeitig entfernt wurden, theilweise verdunkelt, so verschwindet aus den verdunkelten Blattpartieen die Stärke anfangs vollständig, nach 2 bis 3 Wochen sind aber die Chlorophyllkörner in den Parenchymzellen der verdunkelt gewesenen Blatttheile stets stärkehaltig, häufig eben so stärkereich, wie die dauernd dem Lichte ausgesetzten. Demnach ist die in entstärkten Chlorophyllkörnern auftretende Stärke nicht in allen Fällen ein directes Assimilationsproduct von Kohlensäure und Wasser, sondern sie kann auch aus bereits assimilirten und in die betreffenden Zellen nachträglich eingewanderten Stoffen gebildet werden.

Derselbe (1) hat einen Aufsatz über die *Wasserbewegung in transspirirenden Pflanzen* veröffentlicht, an dessen Schlusse Er den Satz aufstellt : die durch die Transspiration eingeleitete Wasserbewegung in den Pflanzen ist eine Function der Elasticität der Zellwände und des Luftdruckes.

Derselbe (2) hat Versuche angestellt über die *Verfärbung grüner Blätter im intensiven Sonnenlichte.* Diese Versuche haben gelehrt, dafs durch sehr intensives Licht grüne Blätter der Feuerbohne zuerst gebleicht, dann gebräunt und metallisch glänzend und endlich ganz zerstört werden; ferner, dafs die Blattunterseite für intensives Licht viel empfindlicher ist, als die Blattoberseite.

J. B. Schnetzler (3) hat beobachtet, dafs sich die *Pflanzenfarbstoffe* bezüglich der *Diffusion* sehr verschieden verhalten, wenn man die dieselben enthaltenden Organe in eine gesättigte Boraxlösung eintaucht; die gelösten Farbstoffe diffundiren rasch, eine rothe Blüthe von *Antirrhinum majus* wird nach wenigen Tagen farblos und durchsichtig, wie Glas. Die festen oder körnig abgelagerten Farbstoffe diffundiren gar nicht oder nur

(1) Landw. Vers.-Stat, **20**, 357. — (2) Landw. Vers.-Stat. **21**, 463. — (3) N. Arch. ph. nat. **60**, 388.

sehr langsam gegen Boraxlösung; so behält eine Pflanze von *Calendula officinalis* die gelbe Farbe ihrer Blüthen ebenso, wie die grüne ihrer Blätter, selbst wenn sie ein Jahr lang in der Boraxlösung verweilte. Sind gelöste und körnig abgelagerte Farbstoffe in einer Pflanze gemengt, so lassen sich dieselben durch Diffusion trennen. So diffundirt die violette Farbe von *Iberis amara* rasch und macht einer vorher unsichtbaren grünlichgelben Färbung Platz. Die Blumenblätter von *Pelargonium roseum* verlieren bei der Diffusion rasch ihre rothe Farbe und es tritt ein Violett auf, welches von einem körnigen Farbstoffe herrührt. Die rothen Blätter einer Varietät von *Atriplex hortensis*, welche nach den Beobachtungen von Saussure ebenso Sauerstoff exhaliren, wie die grünen, enthalten auch Chlorophyll, wie sich durch einen Diffusionsversuch nachweisen läfst. Die *Florideen* enthalten neben einem rothen, leicht gegen Boraxlösung diffundirenden Farbstoff, Chlorophyll. Die einzelligen, grünen und rothen Algen enthalten nur körnige Farbstoffe; in den *Diatomeen* kommt ein leicht diffundirender gelber Farbstoff, das *Phyloxanthin*, neben dem Chlorophyll vor. Während die Wurzeln einer frischen Pflanze von *Lemna*, die in den Saft von *Phytolacca decandra* getaucht wurde, nichts von dessen Farbstoff aufnahmen, wurde der Farbstoff aus einem Tropfen frischen Blutes von einem Blatte der *Drosera rotundifolia* aufgenommen.

D. S. Martin (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs die Veränderungen in den *Färbungen gewisser Blumenblätter* mit der atmosphärischen Feuchtigkeit in einem gewissen Zusammenhange stehen. Die Blumenblätter der dunkelblauen Varietät von *Ipomoea purpurea* wurden bei sehr feuchter Luft roth, beim Regen entstanden scharf begrenzte, anfänglich rothe Flecken, die allmählich fast weifs wurden. Diese Veränderungen schreibt Martin nach Versuchen, die Er anstellte, einer in der Atmosphäre vorhandenen sauren Substanz zu.

(1) Am. Chemist **7**, 300.

V. Jodin (1) hat einen Aufsatz über die *Zuckerbildung im Pflanzenreiche* veröffentlicht, in dem Er die darauf bezüglichen bekannten Thatsachen zusammenstellt, einige neue hinzufügt und schliefslich folgende Sätze ausspricht : 1) Die Organe der höheren Pflanzen enthalten fast durchwegs Zuckerarten und zwar ein Gemenge von Saccharose und Invertzucker. 2) Der Zuckergehalt der Blätter ist zumeist am geringsten, bedeutender ist er in den Blüthen, Früchten, Zweigen und Wurzeln, welche nur vorübergehend oder in sehr geringem Grade Chlorophyllfunction besitzen. 3) Der geringe Zuckergehalt der Blätter kann nicht als Beweis gegen die directe Zuckerbildung in diesen Organen angesehen werden. 4) Das constante Vorkommen gewisser Zuckerarten in allen Pilzen scheint zu beweisen, dafs die Zuckerbildung von der Chlorophyllfunction unabhängig ist. Diese beiden Functionen existiren in dem grünen Blatte neben einander und sind von einander nicht direct abhängig.

F. Nobbe und H. Hänlein (2) haben Untersuchungen über die *Resistenz von Samen gegen die äufseren Factoren der Keimung* ausgeführt.

J. W. Gunning (3) macht darauf aufmerksam, dafs bei den meisten Experimenten, welche zur Lösung der Frage angestellt wurden, ob niedere Organismen zu gewissen Lebensäufserungen des Sauerstoffs bedürfen, die Abwesenheit des Sauerstoffs nicht direct constatirt wurde. Zum Nachweise sehr geringer Mengen von Sauerstoff empfiehlt Gunning den in den Lösungen reiner Eisenoxydulsalze durch gelbes Blutlaugensalz erzeugten weifsen Niederschlag; in einem Gasgemenge, welches so wenig Sauerstoff enthält, dafs Phosphor darin nicht mehr leuchtet, wird der erwähnte Niederschlag noch gebläut.

Ach. Livache (4) hat die *Gase* verschiedener *Früchte* untersucht. Wenn die Gase aus unversehrten Früchten durch Eintauchen der letzteren in Aether oder Alkohol gewonnen wer-

(1) Ann. chim. phys. [5] **12**, 491. — (2) Landw. Vers.-Stat. **20**, 71. — (3) J. pr. Chem. [2] **16**, 314. — (4) Compt. rend. **85**, 229; Ann. chim. phys. [5] **12**, 429.

den, so zeigen sie die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, werden dagegen verletzte Früchte oder ein Brei von den Früchten genommen, so enthalten die daraus gewonnenen Gase stets erhebliche Mengen von Kohlensäure, die sich offenbar gebildet hat, indem der Zellinhalt bei der innigen Berührung mit dem Sauerstoffe sich oxydirte; in manchen Fällen, wenn man den Früchtebrei längere Zeit über Quecksilber abgesperrt liefs, bevor man an die Gasgewinnung ging, zeigte sich das Gas ganz sauerstofffrei und enthielt dann die entsprechende Menge von Kohlensäure.

v. Gorup-Besanez (1) fand in dem Safte von *Wickenkeimlingen Glutaminsäure*.

E. Schulze und J. Barbieri (2) erhielten aus dem Safte der *Kürbiskeimlinge* durch Kochen mit Salzsäure *Glutaminsäure* und Chlorammonium; Sie schliefsen daraus, dafs in diesen Keimlingen ein Amid der Glutaminsäure enthalten ist. Aus 100 g Trockensubstanz resultiren ungefähr 1,75 g Glutaminsäure. Die ungekeimten Kübissamen enthalten kein Glutaminsäureamid.

H. Hoffmann (3) theilt eine Beobachtung mit, welche zur Lösung der Frage, ob *Honigabsonderung* auf den Blättern auch ohne Aphiden oder andere Insecten vorkommen könne, geeignet scheint. Er beobachtete an einem Stock der *Camellia japonica* in einem Wohnzimmer an den gesund aussehenden Blättern einen flüssigen, später halb fest werdenden Saft, der überwiegend aus Gummi bestand und etwas süfs schmeckte. Es war keine Spur von Insecten zu bemerken.

Nach G. Campani (4) findet sich das *Mangan in Pflanzenaschen* meist als Phosphat vor. Werden solche Aschen zuerst mit Wasser und dann mit phosphorsäurehaltiger Salpetersäure ausgezogen, so bleibt beim Verdampfen der letzteren Lösung ein je nach der Menge des Mangans amethystfarbiger oder violetter Rückstand. Campani schätzt die Empfindlichkeit dieser Reaction auf etwa $^1/_{1000}$.

(1) Ber. 1877, 780. — (2) Ber. 1877, 199. — (3) Landw. Vers.-Stat. 20, 61. — (4) Ber. 1877, 82.

A. Truelle (1) hat den *Zucker- und Säuregehalt* von verschiedenen *Obstarten* bestimmt.

E. Pollacci (2) hat durch Versuche ermittelt, daſs die von dem Weinstock entfernten *Trauben*, sowohl im Schatten, als dem Sonnenlichte ausgesetzt, den *Reifungsproceſs* fortsetzen; Er hebt hervor, daſs dieſs nur für ein gewisses Reifungsstadium gilt.

L. Portes (3) ist der Ansicht, daſs sich das in den Samen der *Amygdaleen* enthaltene *Asparagin* durch Spaltung aus den Eiweiſskörpern des Protoplasma bilde und stellt für eine darauf zielende Zersetzung folgende Gleichung auf:

$$C_{72}H_{112}N_{18}O_{22} + O_{49} = 9\,C_4H_8N_2O_3 + 2\,C_{12}H_{20}O_{10} + 12\,CO_2.$$

W. M. Hamlet und Ch. B. Plowright (4) haben gefunden, daſs *Oxalsäure* frei oder an Alkalien und alkalische Erden gebunden fast in allen *Pilzen* vorkommt.

Th. Husemann (5) bespricht in einer ausführlichen Abhandlung die Verbreitung der *Krampfgifte* im Pflanzenreiche und deren physiologischen Nachweis.

E. Fremy (6) schlieſst aus den Ergebnissen neuer Untersuchungen über das *Chlorophyll*, daſs dasselbe ein Gemenge von *Phylloxanthin* und *Kaliumphyllocyanat* ist. Er hat aus der alkoholischen Lösung der Phyllocyansäure durch Barytwasser das Baryumphyllocyanat gefällt und dieses durch schwefelsaures Kalium zerlegt; die alkoholische Lösung der so dargestellten Kaliumverbindung zeigt alle Erscheinungen einer Chlorophylllösung. In den Blättern wird das Kaliumphyllocyanat durch capillare Attraction festgehalten, welche wohl durch Alkohol, nicht aber durch Wasser überwunden wird, weshalb Wasser den grünen Farbstoff aus den Blättern nicht extrahirt. Eine Bestätigung Seiner Ansicht sieht Fremy auch darin, daſs die Blätter beim Gelbwerden einen bedeutenden Theil von ihrem

(1) Bull. soc. chim. [2] **27**, 398. — (2) Gazz. chim. ital. 1877, 517. — (3) Compt. rend. **84**, 1401; Ann. chim. phys. [5] **10**, 430. — (4) Chem. News **36**, 93. — (5) Arch. Pharm. [3] **11**, 193. — (6) Compt. rend. **84**, 983.

ursprünglichen Kaligehalt verloren haben. A. Trecul (1) findet die Schlüsse von Fremy auf Grund älterer mikroskopischer Beobachtungen über die Veränderungen des Chlorophylls nicht vollkommen gerechtfertigt.

Ch. Bougarel (2) hat aus den Pfirsichblättern einen neuen Farbstoff dargestellt, den Er *Erythrophyll* nennt; derselbe löst sich in Chloroform und Benzol mit rothgelber Farbe, in Schwefelkohlenstoff mit schön rosenrother Farbe; eine genauere Untersuchung soll folgen.

Ch. Bougarel (3) hat aus den Blättern verschiedener Pflanzen (Quittenbaum, Apfelbaum, Pfirsichbaum, Mandelbaum, Maulbeerbaum und Flieder) eine neue Substanz dargestellt, die Er *Acide phyllique* nennt; man erhält dieselbe auf folgende Weise : Die Blätter werden mit Alkohol ausgekocht, nach dem Erkalten wird filtrirt, das Filtrat wird vom Alkohol durch Destillation befreit; der Rückstand wird mit Aether behandelt, die ätherische Lösung durch Thierkohle filtrirt, das Filtrat vom Aether befreit. Es bleibt nun eine körnige, von gelbem Fett durchtränkte Masse zurück; dieselbe wird in heifser verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung wird filtrirt und eingedampft, nach dem Erkalten schwimmt auf der wässerigen Flüssigkeit, welche das verseifte Fett enthält, eine dunkle zusammenhängende Masse von dem rohen Salze der neuen Säure. Diese Masse wird in heifsem Wasser gelöst und durch Zusatz von Kalilauge das Salz gefällt; nach dem Erkalten scheidet es sich vollständig in Nadeln aus, welche mit Wasser gewaschen fast farblos werden und durch nochmaliges Umkrystallisiren ganz rein zu erhalten sind. Die Lösung dieser Krystalle mit einer Säure zersetzt liefert die neue Säure; diese ist farblos, schmilzt bei 170°, löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, ätherischen und fetten Oelen, ist in Wasser vollkommen unlöslich, verdünnte Säuren wirken selbst in der Kochhitze nicht ein,

(1) Compt. rend. **84**, 989. — (2) Bull. soc. chim. [2] **27**, 442. — (3) Bull. soc. chim. [2] **28**, 148.

alkalische Laugen bewirken Lösung. Die Analysen der Säure und des Kalisalzes führen zu der Formel $C_{72}H_{64}O_{16}$, die übrigens noch durch weitere Versuche zu controliren ist. Die Säure sowie ihre Salze sind rechtsdrehend.

J. Habermann (1) erhielt aus dem käuflichen *Glycyrrhizin* durch Behandeln mit Eisessig eine bedeutende Menge eines fast farblosen Körpers, der aus Weingeist umkrystallisirt in meist halbkugeligen, aus prismatischen Nadeln bestehenden Krystallaggregaten anschiefst. Der Körper ist überaus leicht löslich in Wasser, leicht löslich in starkem Weingeist, fast unlöslich in Aether, er hat einen intensiv süfsen, hinterher kratzenden Geschmack und zeigt überhaupt bemerkenswerthe Uebereinstimmung mit dem von Gorup-Besanez (2) beschriebenen Glycyrrhizin, der dasselbe jedoch als gelblichweifses, amorphes Pulver unter den Händen hatte. Kocht man das krystallisirte Glycyrrhizin mit Wasser, dem 2 Proc. Schwefelsäure zugesetzt sind, so scheidet sich ein süfs schmeckender, leicht isabellgelb gefärbter harzartiger Körper ab.

G. Goldschmiedt und H. Weidel (3) haben sich vergebens bemüht, das von Winkler im Jahre 1835 beschriebene, aus Holz und Rinde von *Quassia amara* zu erhaltende krystallisirbare *Quassiin* darzustellen und Sie lassen es dahingestellt, ob ein solcher Körper, wie ihn Winkler beschreibt, zu erhalten sei. Aus einem gelben Harze, das Sie aus dem Quassiaholze dargestellt hatten, erhielten Sie beim Schmelzen mit Aetzkali Essigsäure und Protocatechusäure.

H. Weidel (4) hat das *Cubebin* verschiedenen Reactionen unterzogen, um Aufschlufs über dessen Constitution zu erlangen, da Er eine nahe Beziehung zur Eugensäure und Ferulasäure vermuthete. Das durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigte Cubebin krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nädelchen, löst sich in Alkohol, Benzol und Chloroform und schmilzt bei

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 74, 495. — (2) JB. f. 1861, 757. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 74, 389. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 74, 377.

125°. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit prächtig purpurvioletter Farbe; die Resultate der Elementaranalyse entsprechen der Formel $C_{10}H_{10}O_3$. Durch Einwirkung von Acetylchlorid, von Benzoylchlorid, von Jodäthyl und Aetzkali wurden keine für die weitere Untersuchung geeigneten Producte erhalten; Salpetersäure oxydirt das Cubebin, es entstehen bei deren Einwirkung Oxalsäure und Pikrinsäure. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Cubebinlösung wurde eine in lichtgelben Nadeln krystallisirende Nitroverbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_9(NO_2)O_3$ erhalten, die in Kalilauge sich mit prächtig purpurvioletter Farbe löst, bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ein braunes schmieriges Product liefert. Durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung des Cubebins in Chloroform und Umkrystallisiren des Productes aus Xylol wurde ein farbloses krystallinisches Bromsubstitutionsderivat von der Zusammensetzung $C_{10}H_7Br_3O_2$ erhalten; die Bildung dieses Productes dürfte nach der folgenden Gleichung erfolgen :

$$C_{10}H_{10}O_3 + 4\,Br = C_{10}H_7Br_3O_2 + H_2O + HBr.$$

Versuche, das Brom durch Wasserstoff oder Hydroxylgruppen zu ersetzen, blieben erfolglos. Beim Schmelzen des Cubebins mit Aetzkali wurden als Zerlegungsproducte erhalten : Essigsäure, Kohlensäure und Protocatechusäure. Da auch Eugensäure und Ferulasäure beim Schmelzen mit Aetzkali Protocatechusäure, Essigsäure und Kohlensäure liefern, so nimmt Weidel einen nahen Zusammenhang zwischen Cubebin und Eugenol an.

E. Paternò (1) theilt mit, dafs das von Ihm (2) aus der *Zeora sordida* gewonnene *Sordidin* ein Gemenge war von *Zeorin* und einer bei 210° schmelzenden, krystallisirten Substanz, welche jetzt als *Sordidin* bezeichnet wird; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{10}O_8$, sie krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln oder Blättern, welche ohne Zersetzung flüchtig sind, sich in Benzol und Alkohol ziemlich leicht, in Aether und

(1) Ber. 1877, 1382; Gazz. chim. ital. 1877, 281, 508. — (2) JB. f. 1875, 868.

Chloroform wenig lösen. Beim Erhitzen mit Kalilauge verwandelt sich das Sordidin in eine krystallinische Verbindung, welche sich oberhalb 250° ohne Schmelzung zersetzt; das Zeorin wird durch Kalilauge nicht verändert.

A. Tilden (1) hat bei der Oxydation der verschiedenen *Aloïnarten* mittelst Chromsäure folgende Resultate erhalten: *Nataloïn* liefert nur Kohlensäure und Essigsäure, *Barbaloïn* und *Socaloïn* geben nur wenig Essigsäure, dagegen eine orangegelbe Verbindung, welche bei 260 bis 265° schmilzt, sublimirbar ist und bei der Analyse Zahlen lieferte, die der Formel $C_{15}H_{10}O_6$ entsprechen. Tilden nennt diese Verbindung *Aloxanthin* und betrachtet sie als ein *Methyltetraoxyanthrachinon*.

J. Stenhouse und C. E. Groves (2) haben das von Stenhouse (3) zuerst aus dem *Harze von Gardenia lucida* (Dekamali-Gummi) dargestellte *Gardenin* untersucht. Es krystallisirt in dunkelgelben Nadeln, die bei 164° schmelzen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_5H_5O_2$. Wenn Gardenin in Eisessig gelöst, vorsichtig mit Salpetersäure behandelt wird, so entsteht eine neue, bei ungefähr 236° schmelzende Verbindung, welche *Gardeninsäure* genannt wird und noch näher zu untersuchen ist.

A. H. Church (4) hat aus den verschiedenen Varietäten von *Coleus Verschaffeltii* einen Farbstoff dargestellt, den Er *Coleïn* nennt. Behufs der Darstellung werden die trockenen Pflanzen mit Weingeist extrahirt, die weingeistigen Lösungen werden mit etwas frisch gefälltem kohlensaurem Baryt versetzt, filtrirt, der Weingeist wird darauf abdestillirt und das sich ausscheidende Harz, welches das Coleïn im unreinen Zustande repräsentirt, wird nun durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Fällen durch Aether oder Wasser gereinigt. Das reine Coleïn ist eine harzige purpurrothe Substanz, welche leicht in Weingeist, schwer in Wasser löslich, in Aether unlöslich ist.

(1) Chem. News **35**, 273. — (2) Chem. News **35**, 122; Chem. Soc. J. 1877, **1**, 551. — (3) JB. f. 1856, 681. — (4) Chem. Soc. J. 1877, **1**, 253; vgl. JB. f. 1876, 895.

Die alkoholische Lösung verliert bald ihre Farbe, erlangt dieselbe jedoch bald wieder, wenn der Weingeist im Wasserstoffstrome abgedampft wird. Säuren röthen die alkoholische Lösung, Ammoniak färbt dieselbe purpur, violett, indigo, chromgrün, endlich gelb; tritt die letzte Färbung auf, so hat schon Zersetzung stattgefunden und Zusatz von Säure stellt die Farbe nicht mehr her. Die verschiedenen Lösungen zeigen charakteristische Absorptionsspectra. Concentrirte Schwefelsäure löst das Coleïn zu einer orangefarbenen Flüssigkeit, aus der Wasser die unveränderte Substanz fällt, Salpetersäure führt Verharzung herbei. Das Coleïn ist nach der Ansicht von Church verwandt mit Cyanin, Erythrophyll, Oenolin u. s. w.

Paternò und Oglialoro (1) fanden bei der Analyse von wiederholt umkrystallisirtem *Pikrotoxin*, welches bei 199 bis 200° schmilzt, Zahlen, die der Formel $C_9H_{10}O_4$ entsprechen, wonach es mit Veratrinsäure, Hydrocaffeïnsäure, Everninsäure und Umbellinsäure isomer wäre. Ein bereits von Barth (2) beobachtetes Bromderivat ist wenig stabil und im Bromgehalte wechselnd, beim Kochen mit Alkohol liefert es eine bromfreie, in Nadeln krystallisirende Substanz, die sich erst bei 250° zersetzt. Wird eine ätherische Pikrotoxinlösung mit Salzsäuregas behandelt, so scheidet sich eine krystallinische Verbindung aus, welche den gewöhnlichen Lösungsmitteln widersteht und erst oberhalb 310° schmilzt; ihre Zusammensetzung ist $C_{27}H_{28}O_{11} = 3 C_{19}H_{10}O_4 - H_2O$. Diese als *Pikrotoxid* bezeichnete Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Pikrotoxin. Später erhielten Paternò und Oglialoro (3) durch Einwirkung von Brom auf in Aether vertheiltes Pikrotoxin ein Bromproduct nach der Formel $C_{15}H_{15}BrO_6$ und einen in Alkohol löslichen Körper $C_{16}H_{18}O_7$, der schwach saure Eigenschaften besitzt. Es wird nun dem Pikrotoxid die Formel $C_{15}H_{16}O_6$ ertheilt. Ein

(1) Ber. 1877, 83; Gazz. chim. ital. 1877, 193. — (2) JB. f. 1863, 586. — (3) Ber. 1877, 1100.

durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Pikrotoxidhydrat entstehendes Derivat entspricht der Formel $C_{15}H_{16}(C_2H_3O)_2O_7$.

E. Harnack (1) hat aus einem käuflichen Präparate, das aus der *Ditarinde* gewonnen war und als *krystallisirtes Ditaïn* bezeichnet wurde, die freie Base *Ditaïn* dargestellt, die in ihren Eigenschaften mit dem von Jobst und Hesse (2) dargestellten *Ditamin* übereinstimmt. Dasselbe wird gewöhnlich als amorphe, spröde, nicht hygroskopische Masse erhalten, durch entsprechende Behandlung des aus saurer Lösung durch Aetznatron gefällten Ditaïns mit Aether und Verdampfen der ätherischen Lösung läfst es sich auch krystallinisch gewinnen. Mit Salzsäure liefert das Ditaïn eine in Prismen krystallisirende Verbindung. Concentrirte Schwefelsäure löst Ditaïn mit fleischrother Farbe, die auf Zusatz vom Bromkalium gelbroth, beim Erwärmen violettroth wird. Salpetersäure löst gelb, beim Erwärmen grün, dann rothgelb werdend. Salzsäure giebt erst nach längerem Kochen eine leicht violette, später gelbe Färbung. Die Lösung des salzsauren Ditaïns wird durch Bleiessig und Ammoniak, sowie durch die meisten Fällungsmittel für Alkaloïde gefällt. Beim Kochen mit Salzsäure liefert das Ditaïn einen alkalische Kupferlösung reducirenden Körper, deshalb erklärt Harnack dasselbe für ein basisches Glycosid. Die Analyse des *salzs. Ditamins* ergab die Formel $C_{22}H_{30}N_2O_4$, HCl. Die Zersetzung des Ditamins denkt sich Harnack nach folgender Gleichung verlaufend: $C_{22}H_{30}N_2O_4 + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + 2(C_8H_{11}N)$. Der beim Schmelzen des Ditaïns, sowie beim Kochen desselben mit Salzsäure auftretende Geruch nach Dimethylanilin macht ihm diefs wahrscheinlich. Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Ditaïn entsteht eine in rothen Flocken fällbare Base, die mit Salzsäure sich leicht verbindet und dann aus alkoholischer Lösung als eine spröde rothe Masse sich abscheidet.

(1) Arch. experim. Patholog. und Pharmakolog. 7, 126. — (2) JB. f. 1875, 838.

Latour und Magnier de la Source (1) haben aus den Blüthen von *Tagetes patula* und anderen Tagetesarten eine krystallisirte Verbindung dargestellt, welche Sie *Quercetagetin* nennen. Es wurde folgender Weg bei der Bereitung eingeschlagen. Die Blüthen wurden mit 85procentigem Alkohol ausgekocht, die alkoholischen Filtrate mit Wasser verdünnt, der Alkohol abdestillirt, der noch heifse Rückstand durch Leinen filtrirt; die auf dem Filter bleibende grüne pulverige Masse wird mit Wasser gewaschen, auf porösen Platten abgesaugt und bei möglichst niederer Temperatur getrocknet, hierauf mit reinem Quarzsand gemischt und mit Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform erschöpfend extrahirt, um das Pflanzenwachs zu entfernen. Die so extrahirte Substanz wird getrocknet, mit siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle behandelt, aus dem Filtrate wird das Quercetagetin durch Zusatz von Wasser gefällt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, getrocknet und neuerdings unter Zusatz von Thierkohle in siedendem Alkohol gelöst, sodann wird die filtrirte Lösung bis auf ein Fünftel verdampft unter successivem Wasserzusatz, wobei sich das Quercetagetin ausscheidet, welches nach dem Waschen mit heifsem Wasser abermals in siedendem 60procentigem Alkohol gelöst wird. Aus der erkalteten alkoholischen Lösung krystallisirt das reine Quercetagetin in gelben Krystallen heraus. Die Krystalle zeigen die Zusammensetzung $C_{27}H_{22}O_{13} + 4 H_2O$. Bei 100° geht das Krystallwasser vollständig weg. Nach der von Hlasiwetz (2) für das *Quercetin* aufgestellten Formel $C_{27}H_{18}O_{12}$ würde sich das Quercetagetin durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff und einem Molekül Wasser unterscheiden. Latour und Magnier de la Source stellen auf Grund neuer Analysen von reinem *Quercetin* für dasselbe die Formel $C_{27}H_{20}O_{12}$ auf, so dafs dann diese und die Formel des Quercetagetins sich durch die Elemente eines Moleküls Wasser unterscheiden. Dieses

(1) Bull. soc. chim. [2] **28**, 337. — (2) JB. f. 1864, 564.

Wasser läfst sich selbst durch Erhitzen auf 200° nicht entfernen.

C. Reischauer (1) hat das aus den grünen Schalen der *Wallnüsse (Juglans regia)* dargestellte *Juglon* oder *Nucin* sowie eine Kupferverbindung desselben analysirt, welche Er aus einer weingeistigen Lösung des Juglons durch Zusatz einer eben solchen Lösung von essigsaurem Kupfer erhielt; danach ergiebt sich als Formel für das Juglon $C_{36}H_{12}O_{10}$. Die diese Daten enthaltende Abhandlung ist aus dem Nachlasse des verstorbenen C. Reischauer von V. Griefsmayer publicirt worden.

O. Hesse (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die aus der *Usnea barbata* dargestellte *Carbonusninsäure* wieder aufgenommen. Auf Grund neuer Analysen hält Er gegenüber den Einwendungen von Paternò (4) und H. Salkowski (5) die früher aufgestellte Formel $C_{19}H_{16}O_8$ für richtig. Das Kalisalz, welches neuerlich untersucht wurde, enthält, je nachdem es aus starkem oder verdünntem Weingeist krystallisirt, 1 resp. 3 Mol. Krystallwasser. Neben der Carbonusninsäure fand Hesse in der Usnea barbata noch eine kleine Menge einer Säure, die Er *Usnetinsäure* nennt; dieselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether, schwer in Chloroform, gar nicht in Petroläther; die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Die Lösung der Säure in Kalilauge färbt sich allmählich violettroth; die alkalische Lösung wird durch Zusatz von unterchlorigsaurem Natron nicht gefärbt; Schmelzpunkt 172°, Zusammensetzung $C_9H_{10}O_3$. Die *Everninsäure* hält Hesse für *Oxyusnetinsäure*, die *Atranorsäure* von Paternò und Oglialoro für *Hydrocarbonusninsäure*. *Cladoninsäure* reinigte Hesse durch wiederholtes Umkrystallisiren und fand Seine darüber früher gemachten Angaben bestätigt.

P. Trojanowsky (6) hat Analysen von verschiedenen *Cacao*sorten ausgeführt; Er zieht aus den Resultaten der-

(1) Ber. 1877, 1542. — (2) Ber. 1877, 1324; vgl. diesen JB. S. 811. — (3) JB. f. 1866, 661. — (4) JB. f. 1875, 612. — (5) JB. f. 1875, 610. — (6) Arch. Pharm. [3] 10, 30; Dingl. pol. J. 223, 650.

selben folgende Schlüsse : Die qualitativen und quantitativen Verhältnisse lassen sich höchstens zur Unterscheidung der reinen Drogue benutzen, bei Gemischen, wie Chocolade, sind sie nicht zu verwerthen. Für die Beurtheilung einer Chocolade sind folgende Punkte von Bedeutung. Der Aschengehalt darf nicht viel über 3 Proc. betragen, der Fettgehalt darf nicht unter 40 Proc. fallen, der Amylumgehalt darf nicht über 7 Proc. betragen (nach Abzug des Zuckergehaltes). Der Theobromingehalt der untersuchten Cacaosorten variirte von 1,2 bis 4,6 Proc.

A. Hill Hassall (1) fand im weißen und schwarzen Senfsamen :

	Schwarzer Senf	Weißer Senf	
Wasser	4,845	5,360	Proc.
Fettes Oel	35,701	35,768	„
Myronsäure	4,840	—	„
Myrosin und Albumin	29,536	27,484	„
Scharfes Salz	3,588	10,988	„
Cellulose	16,765	16,295	„
Asche	4,725	4,110	„
	100,000	100,000.	
Aetherisches Oel	1,271	—	
Stickstoff	5,068	5,285	Proc.
Schwefel	1,413	1,224	„

Reiner schwarzer Senf muſs ungefähr 36 Proc. fettes Oel, wenigstens 1 Proc. flüchtiges Oel, 4 Proc. scharfe Materie, 1,5 Proc. Schwefel und 5 Proc. Stickstoff liefern; reiner weißer Senf eben so viel fettes Oel, über 10 Proc. scharfe Materie, fast eben so viel Schwefel und Stickstoff. Die Verfälschungen des Senfs geschehen in der Regel mit Weizenmehl und Curcuma.

P. N. Arata (2) hat nachgewiesen, daſs die in *Ilex Paraguayensis* enthaltene *Gerbsäure nicht*, wie bisher angenommen wurde, mit der Kaffeegerbsäure identisch ist.

(1) Arch. Pharm. [3] 10, 156. — (2) Gazz. chim. ital. 1877, 520.

F. A. Flückiger (1) bespricht zwei Berichte über die *Chinapflanzungen* in Britisch Indien u. z. George King, Superintendent of the royal botanical garden, Calcutta and of Cinchona cultivation in Bengal. A Manual of Cinchona Cultivation in India. Calcutta 1876; ferner Howard, John Eliot, The Quinology of East Indian Plantations. Part II and III. London 1876.

J. Broeker (2) hat vergleichende Alkaloïdbestimmungen von verschiedenen *Chinarindendecocten* ausgeführt und empfiehlt auf Grund derselben, die Abkochungen unter Zusatz von etwas Salzsäure zu machen und wenn auf einen grofsen Alkaloïdgehalt gesehen wird, die Königsrinde zu verwenden.

O. Hesse (3) hat in der *Pereirorinde* mehrere *Alkaloïde* gefunden. Das eine davon nennt Er *Geissospermin*; es bildet kleine weifse Prismen, löst sich leicht in Alkohol, fast gar nicht in Wasser und Aether. In verdünnten Säuren löst es sich, Ammoniak und Aetznatron fällen es wieder aus der sauren Lösung; die salzs. Lösung giebt mit Platinchlorid einen blafsgelben amorphen, mit Goldchlorid einen braunen Niederschlag. Concentrirte Salpetersäure löst das Alkaloïd mit purpurrother Farbe, die beim Erhitzen in Orange übergeht, concentrirte Schwefelsäure löst es farblos, die Lösung wird nach einigen Secunden bläulich, dann blau und verblafst zuletzt; rohe Schwefelsäure löst sogleich blau, eben so molybdänsäurehaltige Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit Natronkalk giebt das Geissospermin ein blafsgelbes blätteriges Sublimat, das sich in Salpetersäure farblos, in molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure blau löst. Das Geissospermin lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes links ab. Das lufttrockene Alkaloïd entspricht der Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$, das Wasser geht bei 100° weg; das Platindoppelsalz ist nach der Formel $(C_{19}H_{24}N_2O_2, HCl)_2 + PtCl_4$ zusammengesetzt. Ein zweites Alkaloïd der Pereirorinde, das *Pereirin*, ist grau-

(1) Arch. Pharm. [3] **10**, 385. — (2) Arch. Pharm. [3] **10**, 404. — (3) Ber. 1877, 2162.

weifs, amorph, in Aether leicht löslich; es färbt concentrirte Salpetersäure blutroth, reine Schwefelsäure violettroth.

J. Jobst und O. Hesse (1) haben weitere Untersuchungen (2) über die *Cotorinde* angestellt. Durch Extraction der Rinde mit Aether und Verdampfen des letzteren wird ein brauner harziger Rückstand erhalten, der nach einiger Zeit krystallisirt. Die Krystallmasse besteht vornehmlich aus *Paracotoïn*, *Oxyleucotin* und *Leucotin*, welche durch fractionirte Krystallisation aus heifsem Alkohol getrennt werden. Paracotoïn ($C_{19}H_{12}O_6$) bildet gelbe Blättchen, welche in Chloroform, Aether und siedendem Alkohol leicht, dagegen in kaltem Alkohol, Benzin, Petroläther, siedendem Wasser schwer löslich sind. Es ist geschmacklos, reagirt nicht auf Lackmus, schmilzt bei 152° und sublimirt bei höheren Temperaturen. Concentrirte Schwefelsäure sowie Salpetersäure lösen es mit gelber Farbe, Eisenchlorid reagirt nicht auf dasselbe, durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure wird kein Chinon erhalten. Barytwasser verwandelt das Paracotoïn in *Paracotoïnsäure* ($C_{19}H_{14}O_7$), eine gelbe amorphe, in Aether und Alkohol leicht lösliche Substanz. Beim Erwärmen des Paracotoïns mit Kalilauge entsteht auch Paracotoïnsäure nebst einigen anderen Producten, worunter *Paracumarhydrin* ($C_9H_8O_3$). Dieses bildet weifse, bei 85° schmelzende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Blättchen, welche wie Cumarin riechen. Durch Behandeln mit Chlorzink geht das Paracumarhydrin unter Wasserverlust in das der Paraoxybenzoësäure entsprechende, bei 81 bis 82° schmelzende *Paracumarin* über, welches wie Cumarin riecht, sonst aber von demselben verschieden ist. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht aus Paracotoïn unter Wasserstoffentwickelung eine der Protocatechusäure in manchen Stücken ähnliche Verbindung und eine flüchtige Säure, wahrscheinlich Ameisensäure. *Oxyleucotin* ($C_{21}H_{20}O_7$) krystallisirt aus Alkohol in dicken weifsen Prismen, welche bei 133° schmelzen. Es löst sich leicht in heifsem Alko-

(1) Ber. 1877, 249. — (2) JB. f. 1876, 890.

kol, Chloroform, Aether, ist geschmacklos, neutral und optisch inactiv. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelgelber Farbe, welche beim Erwärmen dunkelsafrangelb wird, concentrirte Salpetersäure löst es mit blaugrüner Farbe, es entsteht dabei ein bläulichschwarzes, in Alkohol mit blaugrüner Farbe lösliches Harz. Schmelzendes Aetzkali erzeugt aus dem Oxyleucotin eine eisengrünende krystallisirbare Säure, welche von der Protocatechusäure verschieden ist. *Leucotin* ($C_{21}H_{20}O_6$) kommt reichlich in der Cotorinde vor; es bildet zarte weifse, bei 97° schmelzende Prismen, löst sich leicht in Alkohol, Benzin, Aether, ist optisch inactiv. *Hydrocotoïn* ($C_{22}H_{20}O_6$) wird aus den Mutterlaugen beim Umkrystallisiren der früher besprochenen Bestandtheile der Cotorinde erhalten; es ist im reinen Zustande farblos, geschmacklos, optisch inactiv, schmilzt bei 98°, concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, Salpetersäure beim Erwärmen mit rother Farbe. Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure entwickelt das Hydrocotoïn einen an Hyacinthen erinnernden Geruch. Es wurde auch ganz reines harzfreies *Cotoïn* dargestellt; dasselbe schmilzt bei 130°, es entspricht der Formel $C_{22}H_{18}O_6$. Aus dem rohen Cotoïn läfst sich durch fractionirte Krystallisation aus heifsem Wasser das *Cotonetin* ($C_{20}H_{16}O_5$) in Form vierseitiger gelber, bei 74° schmelzender Prismen abscheiden, welche in Aether, Alkohol, Chloroform leicht löslich sind.

A. Poehl (1) hat eine chemische und botanisch-hystologische Untersuchung der Eucalyptusblätter vorgenommen. Er fand in Uebereinstimmung mit früheren Forschern kein Alkaloïd. Das ätherische Oel fractionirte Er in einem Kohlensäurestrome und erhielt als Destillat das *Eucalyptol* als vollkommen wasserklare Flüssigkeit vom Siedepunkte 170 bis 171°; das specifische Drehungsvermögen für gelbes Licht ist $\varrho D = + 6{,}81°$, der Brechungsexponent ebenfalls für gelbes Licht $n = 1{,}4592$. Das ätherische Oel verharzt an der Luft leicht, das dabei entstehende

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 16, 577.

Harz ist linksdrehend. Wird Eucalyptusöl mit Wasser und Luft geschüttelt, so entsteht Wasserstoffhyperoxyd, beim Verstäuben des Oeles in der Luft bildet sich Ozon. Poehl ist der Ansicht, daſs die günstigen Wirkungen, welche durch Anpflanzung von Eucalyptusbäumen in sumpfigen Gegenden erzielt wurden, auf die ozonisirende Eigenschaft des ätherischen Oeles zurückzuführen seien und findet in dem anatomischen Bau der Blätter eine Stütze für diese Annahme.

E. M. Holmes (1) untersuchte eine unter dem Namen *„schöne Senna"* in London zum Verkauf gelangte Drogue. Dieselbe stammt von *Cassia brevipes* DC. und ist auf den Organismus wirkungslos, weshalb ein Zusatz derselben zur ächten Senna als Fälschung anzusehen ist.

H. Werner (2) stellt die Arbeiten der letzten Jahre über Abstammung und Vaterland der *Rhababer* zusammen und gelangt zu dem Schlusse, daſs *Rheum palmatum* als Mutterpflanze der russischen wie chinesischen Rhabarber anzusehen sei und daſs man deren Vaterland an dem oberen Hoang-ho in den, den See Koko-nur umgebenden Alpenländern des westlichen China zu suchen habe.

E. Schmidt (3) theilt im Anschlusse an Seine (4) früheren Untersuchungen über die *Cubeben* mit, daſs die Analysen eines ganz reinen *Cubebencamphers* vom Schmelzpunkte 66,5° die früher aufgestellte Formel $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{24} + H_2O$ bestätigen. Daſs der Cubebencampher als ein Hydrat des Kohlenwasserstoffs $C_{15}H_{24}$ zu betrachten ist, geht aus den Beobachtungen hervor, daſs beim Erhitzen auf 200 bis 250° im zugeschmolzenen Rohre, ja selbst bei gewöhnlicher Temperatur Wasser abgespalten wird, wenn man ihn längere Zeit neben Schwefelsäure aufbewahrt. Die salzsaure Verbindung des aus dem Cubebenöle zu erhaltenden Kohlenwasserstoffs $C_{15}H_{24}$ entspricht der Formel $C_{15}H_{24}, 2HCl$, ihr Schmelzpunkt liegt bei

(1) Arch. Pharm. [3] **11**, 536. — (2) Arch. Pharm. [3] **11**, 116. — (3) Arch. Pharm. [3] **11**, 34; Ber. 1877, 188. — (4) JB. f. 1870, 880.

118°. Durch wiederholte Analysen von reinem *Cubebin* ist Schmidt zu der von Heldt aufgestellten Formel $C_{30}H_{30}O_9$ gelangt und schliefst sich auch dessen Ansicht an, dafs das Cubebin als ein Oxydationsproduct des Cubebenöls aufgefafst werden könne.

O. Hesse (1) hebt hervor, dafs das aus der *Calabarbohne* zu erhaltende Alkaloïd *Physostigmin* amorph ist und dafs man aus der Calabarbohne eine bei 133 bis 134° schmelzende, dem Cholesterin und Isocholesterin sehr ähnliche Substanz erhalten könne; diese letztere mit etwas Physostigmin verunreinigt hatte wahrscheinlich Vée unter den Händen, der von einem krystallisirten Alkaloïd (Eserin) der Calabarbohne spricht.

Dragendorff und Podwissotzky (2) haben in einem gröfseren Aufsatze über die Bestandtheile des *Mutterkornes* zunächst eine Zusammenstellung der über diesen Gegenstand vorhandenen Literatur geliefert und an dieselbe die Ergebnisse Ihrer eigenen Versuche angeschlossen, welche sich, wie folgt, zusammenfassen lassen: *1)* Die vorzugsweise wirksamen Substanzen des Mutterkorns sind die *Sclerotinsäure,* welche zu 3 bis 4 Proc. und das *Scleromucin,* welches zu 2 bis 3 Proc. in ihm vorkommt. — *2)* Auch *Sclererythrin*, *Sclerojodin* und ihre Zersetzungsproducte, desgleichen die reichlich vorhandenen Kalisalze nehmen an der Wirkung, wiewohl in untergeordnetem Grade, Theil. *3)* Aufser den Farbstoffen *Sclererythrin* und *Sclerojodin* läfst sich noch ein gelber Farbstoff *Scleroxanthin* resp. das Anhydrid desselben, *Sclerokrystallin,* aus dem Mutterkorn isoliren. *4)* Alle genannten Verbindungen sind im Mutterkorn gebunden an unorganische Basen (namentlich Kali, Natron, Kalk) vorhanden, die Farbstoffe gröfstentheils als im Wasser unlösliche Kalkverbindungen. *5) Ergotin*, *Ecbolin* und *Ergotinin* scheinen Gemenge zu sein, welche alle dasselbe Alkaloïd enthalten dürften; letzteres übt auf Frösche keine oder doch sehr geringe

(1) Bunzlauer pharmac. Zeitschr. 1877, 177. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **16**, 129, 161; Arch. f. experim. Patholog. und Pharmakolog. **6**, 153.

Wirkung. *6)* Der Nachweis des Mutterkorns nach den Methoden von Jacoby und Böttger(1) gewinnt an Schärfe, wenn man die mit säurehaltigem Alkohol bereiteten Auszüge mit Wasser mengt, mit Aether ausschüttelt und den Aether verdunstet. Der hier bleibende Farbstoffrückstand ist namentlich auf sein Verhalten gegen Aetzkali, Schwefelsäure, Aluminiumsulfat, Zinnchlorür, Eisenchlorid, Kalkwasser zu prüfen. *7)* Zu therapeutischen Zwecken empfiehlt sich besonders die Sclerotinsäure und es steht der Subcutananwendung (für Menschen pro dosi 0,03 bis 0,045 g) nichts im Wege. *8)* Bei der Werthbestimmung des Mutterkorns erlangt man ein ziemlich richtiges Urtheil über dessen Gehalt an Scleromucin, wenn man gewogene Mengen mit Wasser erschöpft, den filtrirten Auszug (wenn nöthig, mit Petroleumäther von Fett befreit) zur Syrupdicke verdampft und dem Rückstande ein gleiches Volumen von 90 procentigem Weingeist zusetzt; der dabei erhaltene Niederschlag ergiebt nach dem Auswaschen mit 45 procentigem Weingeist und Trocknen bei 120° das Gewicht des Scleromucins und der Aschenbestandtheile. Nach Abzug der letzteren, die beim Einäschern zurückbleiben, erfährt man den Gehalt an Scleromucin. Das Filtrat vom Scleromucin liefert durch Fällen mit absolutem Alkohol und ähnliches Behandeln des Niederschlages wie beim Scleromucin die Sclerotinsäure.

G. Dragendorff(2) theilt mit, dafs es bei Fortsetzung der Untersuchungen über die Bestandtheile des *Mutterkorns* gelungen sei, die *Sclerotinsäure* ganz farblos zu erhalten und noch zwei das *Sclererythrin* begleitende Substanzen zu isoliren, eine gelbbraun gefärbte Säure, *Fuscosclerotinsäure* und eine bitter schmeckende alkaloïdische Substanz, das *Pikrosclerotin*. Während die Fuscosclerotinsäure nur schwache und vorübergehende toxische Wirkungen hervorbringt, ist das Pikrosclerotin äufserst giftig. Dragendorff sucht noch die Bedeutung der zahlreichen Bestandtheile des Mutterkorns für die in demselben sich vollziehenden chemischen Vorgänge zu erklären.

(1) JB. f. 1869, 951 u. f.; f. 1874, 1051. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 16, 609.

E. Schüz (1) hat in der *Atropa belladonna L. var. lutea* (Schüz) Atropin nachgewiesen.

M. Portes (2) hat die chemische Zusammensetzung der *bitteren Mandeln* in ihren verschiedenen Wachsthumsstadien studirt. Danach enthalten schon die jungen bitteren Mandeln Amygdalin, sie zeigen stets eine andere Zusammensetzung, als die süfsen Mandeln, nur der Embryo enthält Emulsin, dieser erscheint ziemlich spät. Das Amygdalin localisirt sich in den Hülsen, verläfst dieselben nach und nach und dringt in die Keimlappen. Der Ursprung des Amygdalins ist noch unbekannt.

E. Hardy und N. Gallois (3) haben aus dem Samen von *Strophantus hispidus* die wirksame Substanz abgeschieden, welche auf den thierischen Organismus giftige Wirkungen ausübt, Sie nennen dieselbe *Strophantin*. Die farblosen Krystalle desselben lösen sich in Wasser und Alkohol, sind von neutraler Reaction, zeigen weder die Eigenschaften eines Alkaloïds, noch die eines Glucosids. Aufser dem Strophantin kommt in den Samen noch ein nicht giftiges Alkaloïd, das *Ineïn* vor.

J. Bottomley (4) theilt mit, dafs die *Blätter des Eibenbaumes* giftig sind; Er beobachtete, dafs Fasane nach deren Genufs zu Grunde gingen. Indem Er auf diese Fasane die gewöhnliche Methode zum Nachweis von Alkaloïden anwendete, erhielt Er eine firnifsartige, bitter schmeckende Masse, welche durch kalte Salpetersäure indigoblau gefärbt wurde.

E. Schulze und A. Urich (5) fanden in dem Safte der *Runkelrübe* neben Eiweifsstoffen, Nitraten, Spuren von Ammoniaksalzen und Betaïn in relativ beträchtlicher Menge ein *Glutaminsäureamid*, welches beim Kochen mit Salzsäure Glutaminsäure vom Schmelzpunkte 188 bis 190° lieferte. Der zur Untersuchung verwendete Rübensaft dürfte 0,45 Proc. von dem Amid enthalten haben.

(1) Württemb. Jahresh. **33**, 291. — (2) Compt. rend. **85**, 81. — (3) Bull. soc. chim. [2] **27**, 247; Compt. rend. **84**, 261. — (4) Chem. News **35**, 63. — (5) Ber. 1877, 85.

E. Schulze und A. Urich (1) haben Untersuchungen über die *stickstoffhaltigen Bestandtheile der Futterrübe* ausgeführt, welche im Wesentlichen folgende Resultate lieferten. Von den stickstoffhaltigen Wurzelbestandtheilen sind es vorzugsweise die durch Salzsäure zersetzbaren Amide (Glutamin und Asparagin) und das Betaïn, welche beim Austreiben der Wurzeln in die Triebe wandern und zur Ernährung der letzteren verwendet werden; sie sind demnach als die wichtigsten stickstoffhaltigen Reservestoffe der Rüben zu bezeichnen. Weit langsamer scheinen die Eiweifsstoffe in die Triebe überzugehen und eine bedeutende Verringerung des Eiweifsgehaltes der Wurzeln liefs sich überhaupt nicht nachweisen. Was endlich die Nitrate betrifft, so war es auf Grund früherer Beobachtungen von vornherein als unwahrscheinlich zu bezeichnen, dafs dieselben sich in bedeutendem Mafse an der Ernährung der Triebe betheiligen würden. Die Versuche zeigten denn auch, dafs nur ein relativ geringer Theil der Nitrate in das Kraut übergeht und in demselben für die Bildung organischer Stickstoffverbindungen verwendet wird. Die Untersuchungen beziehen sich nur auf diejenigen Umwandlungen stickstoffhaltiger Wurzelbestandtheile, welche in der ersten Hälfte der zweiten Vegetationsperiode erfolgt sind. Es liegt auf der Hand, dafs besonders im Beginne der zweiten Vegetationsperiode das in den Rübenwurzeln aufgespeicherte Reservematerial einem starken Verbrauche zur Bildung der Triebe unterliegen wird, während in den späteren Stadien die inzwischen dem Boden entnommenen Nährstoffe sowie die atmosphärische Kohlensäure sich in bedeutenderem Mafse an der Ernährung des Krautes betheiligen werden. Gerade im Beginne der zweiten Vegetationsperiode müssen also die Umbildungen der Reservestoffe klar hervortreten. Es ist aber möglich, dafs während des Reifens der Samen eine noch stärkere Erschöpfung der Wurzeln an organischen Stickstoffverbindungen eintritt, als sie bei den Versuchen beobachtet werden konnte. Auch für den wichtigsten

(1) Landw. Vers.-Stat. 20, 193.

stickstofffreien Reservestoff der Rüben, für den Zucker, scheint Aehnliches zu gelten. Nach Corenwinder's (1) Untersuchungen erleidet der Zuckergehalt der Wurzeln im Beginn der zweiten Vegetationsperiode eine rasche Abnahme, indem für die Bildung der Triebe Zucker verbraucht wird. Sobald aber die primordialen Blätter sich entwickelt haben, verringert sich der Zuckergehalt nicht mehr bis zum Erscheinen der Samenkörner. Dann beginnt er wieder abzunehmen und verschwindet während des Reifens der Samen vollständig aus der Wurzel.

J. Moser (2) fand die Wurzelknollen von *Dioscorea edulis* in allerdings schon verwelktem Zustande folgendermaßen zusammengesetzt :

Wasser	60,722	Proc.
Asche frei von Kohle, Kohlensäure und Sand	0,895	"
Proteïnsubstanz	4,485	"
Extract durch Aether	0,348	"
Extract durch Alkohol, reines u. alkoholhaltiges Kohlendisulfid	0,265	"
Rohrzucker	4,790	"
Levulose	0,180	"
Stärkmehl	25,185	"
Pectin- und stickstofffreie Extractivstoffe	2,038	"
Rohfaser	1,094	"
Sand	0,008	"

Die Reinasche enthielt :

Kali	47,490	Proc.
Natron	10,686	"
Kalk	13,354	"
Magnesia	3,433	"
Eisenoxyd	0,695	"
Phosphorsäure	9,987	"
Schwefelsäure	3,550	"
Kieselsäure	0,853	"
Chlor	12,450	"

Der Kohlensäuregehalt der von Kohle und Sand freien Asche beträgt 16,702 Proc. Die Knollen führen einen Milchsaft, der

(1) JB. f. 1876, 1122. — (2) Landw. Vers.-Stat. **20**, 113.

etwas Fett, Harz von nicht bitterem, übrigens wenig intensivem Geschmacke und Kautschuk enthält. Technisch wären die Knollen, die in Oberitalien gezogen wurden, zur Spirituserzeugung, ferner als Nahrungsmittel für Thiere und Menschen zu verwenden.

P. Fliche und L. Grandeau (1) haben durch die Untersuchung der *Blätter* von *Pinus laricio austriaca* Endl. Folgendes festgestellt : 1) Vom Aufbrechen der Knospen bis zum Abfallen derselben werden die Blätter der Coniferen reicher an Trockensubstanz. 2) Sie verlieren einen Theil des Stickstoffs, der resorbirt wird; der Aschengehalt vermehrt sich. 3) Der Gehalt der Asche an Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kali nimmt ab. 4) Der Gehalt an Kalk, Eisen und Kieselsäure nimmt zu. 5) Für die Magnesia, das Natron und Eisen läfst sich keine Regel aufstellen. 6) Die Assimilation in den Coniferenblättern ist im ersten Jahre sehr lebhaft, verlangsamt sich am Beginne des zweiten Jahres und hört nachher fast vollständig auf. Die Blätter müssen dann die Rolle von Reservegewebe spielen. 7) Die Zusammensetzung des Bodens hat auf die Qualität und Quantität der Coniferenblätter bemerkbaren Einflufs, in geringerem Grade jedoch bei gutem Vegetationszustande. 8) Die Coniferenblätter verhalten sich näherungsweise wie die Blätter der Laubhölzer; gleichwohl sind sie stets etwas trockener, ärmer an Stickstoff und bedeutend ärmer an Asche, deren Zusammensetzung auch differirt. 9) Die Entfernung der abgefallenen Blätter in den Coniferenwäldern ist gleichfalls schädlich. 10) Für den Holzanbau sind bei armem Boden die Coniferen vorzuziehen; Pinus austriaca verdient den Vorzug, wenn es sich darum handelt, einen kalkhaltigen Boden in einem Klima zu bepflanzen, der nur Pinusarten verträgt.

R. Godeffroy (2) fand in der Asche von *Xanthium spinosum* :

(1) Ann. chim. phys. [5] **11**, 224. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **16**, 289; Arch. Pharm. [3] **10**, 297; vgl. JB. f. 1876, 895.

Kieselsäure	19,18	Proc.
Phosphorsäure	6,04	"
Schwefelsäure	1,68	"
Kohlensäure	16,44	"
Chlor	2,89	"
Kalk	13,56	"
Magnesia	4,42	"
Eisenoxyd	15,81	"
Thonerde	Spuren	
Kali	19,81	"
Natron	Spuren	
	99,88.	

A. H. Church (1) theilt die folgenden Resultate einiger Pflanzenanalysen mit. *Lactuca sativa* enthält in 100 Thl. :

Wasser	95,98
Albuminöse Materie . . .	0,71
Stärke, Gummi, Zucker . .	1,68
Cellulose und Lignose . .	0,52
Chlorophyll und Fett . .	0,22
Asche	0,89.

Chondrus crispus zeichnet sich durch grofsen Schwefelgehalt aus, nur ein Theil des Schwefels ist darin als Sulfat enthalten. 100 Thl. liefern :

Wasser	18,78
Albuminöse Materie . . .	9,38
Schleim u. s. w.	55,54
Cellulose	2,15
Asche	14,15.

Nasturtium officinale enthält im frischen Zustande nur 0,082 Proc. Schwefel; das durch Destillation zu gewinnende ätherische Oel ist reich an Stickstoff, aber frei von Schwefel. 100 Thl. der Pflanze enthalten :

Wasser	93,11
Albuminöse Materie . . .	1,50
Stärke, Zucker, Gummi .	2,92
Cellulose und Lignose . .	0,66
Chlorophyll und Fett . . .	0,53
Asche	1,28.

(1) Arch. Pharm. [3] 10, 60.

Fagus sylvatica. Die im Mai gesammelten braunen *Schuppen der Blattknospen (perulae)* enthielten 15,36 Proc. Feuchtigkeit und lieferten, auf getrocknete Substanz berechnet, 7,70 Proc. Asche; die verbrannten 92,3 Proc. enthielten 0,59 Proc. Stickstoff. Die Asche enthielt:

Kalk	28,60	Proc.
Kali	5,29	„
Magnesia	4,80	„
Phosphorsäure	2,89	„
Schwefelsäure	2,09	„
Kieselerde	5,62	„

100 Thl. der trockenen Schuppen enthalten:

91,71	Thl.	Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff
0,59	„	Stickstoff
0,41	„	Kali
0,22	„	Phosphorsäure
0,17	„	Schwefelsäure
0,43	„	Kieselerde
6,47	„	Kalk und sonstige Aschenbestandtheile.

Ulmus campestris. Die im Mai gesammelten *weiblichen Blüthen* gaben nach dem Trocknen 8,15 Proc. Asche und 3,31 Proc. Stickstoff. 100 Thl. der Asche gaben:

Kalk	13,95
Kali	29,27
Phosphorsäure	11,95
Schwefelsäure	16,39
Kieselerde	5,57.

100 Thl. der trockenen Blüthen enthalten:

88,54	Thl.	Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff
3,31	„	Stickstoff
2,39	„	Kali
0,97	„	Phosphorsäure
1,34	„	Schwefelsäure
0,40	„	Kieselerde
3,05	„	Kalk und sonstige Aschenbestandtheile.

Triticum sativum. Die Untersuchung von *Pericarpium* und *Embryo* ergab:

	Pericarpium	Embryo	
Wasser	15,17	12,53	Proc.
Fett	1,31	4,18	„
Albuminöse Materie	10,37	35,70	„
Cellulose und Lignose	70,51	3,12	„
Stärke, Dextrin u. s. w.		38,71	„
Asche	2,64	5,76	„

H. Grandeau und A. Bouton (1) haben die auf der Pappel, der Robinie und der Fichte gewachsene *Mistel (Viscum album)*, sowie das Holz der genannten Bäume auf ihre Aschenbestandtheile untersucht; die folgende Tabelle enthält den Procentgehalt der trockenen Pflanzen an Asche und die procentische Zusammensetzung der letzteren unter I für die Pappel, II für die Robinie, III für die Fichte :

	Holz			Mistel auf			
	I	II	III	I	II	III	
Asche (kohlensäurefrei)	3,037	2,063	1,609	3,461	2,132	3,139	Proc.
Phosphorsäure	4,769	3,453	7,887	26,289	12,025	13,109	„
Schwefelsäure	1,490	0,784	2,798	2,088	2,741	3,353	„
Kieselsäure	5,813	11,773	2,083	4,791	6,413	1,219	„
Kalk	66,467	75,088	67,429	32,555	45,392	27,133	„
Magnesia	8,196	2,511	7,124	9,213	6,723	12,194	„
Manganoxyd						10,670	„
Eisenoxyd	2,384	1,884	1,017	5,405	2,198	1,524	„
Kali	6,557	2,354	8,396	16,093	15,903	30,791	„
Natron	2,682	0,471	2,033	2,088	2,585	Spur	
Chlor	1,639	1,726	1,272	1,474	2,017	Spur	
	99,997	99,994	99,989	99,996	99,997	99,993	
Sauerstoffäquivalente für Chlor	0,369	0,388	0,286	0,332	0,482	—	
	99,628	99,606	99,703	99,664	99,515	99,993	
Kohlensäure in 100 Thl. Asche	27,47	31,765	25,878	16,686	20,167	18,99.	

Auch die Menge der in der Mistel enthaltenen Proteïnstoffe, Fette, Rohfaser wechselt mit der Stammpflanze. In einem zwei-

(1) Dingl. pol. J. **225**, 218; Compt. rend. **84**, 129.

ten Theile (1) der Untersuchung sind die Resultate folgendermaſsen zusammengefaſst : 1) Bei der Mistel zeigen Zweig und Blatt fast dieselbe Zusammensetzung. 2) In Bezug auf den Gehalt an stickstoffhaltiger Substanz zeigen die gleichartigen Organe von Misteln, welche auf verschiedenen Baumarten gewachsen sind, bedeutende Abweichungen. 3) Die Früchte sind verhältniſsmäſsig arm an stickstoffhaltiger Substanz. 4) Der Gehalt an stickstofffreien Extractivstoffen variirt bedeutend. 5) Der Gehalt an Vogelleim und Harz zeigt dagegen mehr Uebereinstimmung. 6) Aehnlich verhält es sich mit dem Gehalt an Asche. 7) Die Zusammensetzung der Blätter und Zweige von der Mistel rechtfertigen vollkommen die in manchen Gegenden bedeutende Verwendung als Viehfutter.

Thoms (2) hat eine weiſse Ablagerung im *Teakholz* (von *Tectonia grandis*) untersucht, welche wesentlich aus phosphors. Kalk ($PCaHO_4$) bestand. Die auf diesen Befund gegründete Vermuthung eines beträchtlichen Phosphorsäuregehaltes des Holzes selbst wurde durch die Analyse der Asche bestätigt, welche letztere 29,6 Proc. Phosphorsäure enthält.

W. Kirchmann (3) fand, daſs sich bei der Verarbeitung von *Heracleum asperum* ein intensiver Hopfengeruch entwickelte; nach einer von Reimers Ihm gemachten Mittheilung lieſsen die Bierbrauer vor etwa 25 Jahren in der Wismarer Gegend Heracleum spondilium sammeln und verwendeten dasselbe als Zusatz bei der Brauerei.

F. Jean (4) untersuchte ein Holz, welches unter dem Namen *Quebracho* aus der argentinischen Republik nach Frankreich als Gerbmaterial eingeführt wird; dasselbe hat ein spec. Gewicht von 1,1102, enthält 15,7 Proc. einer dem Tannin ähnlichen Säure und 2,8 Proc. einer anderen adstringirenden Säure, welche von thierischer Haut nicht fixirt wird und sich gegen Reagentien wie Gallussäure verhält. Die wässerige Abkochung

(1) Compt. rend. **84**, 500. — (2) Ber. 1877, 2234. — (3) Arch. Pharm. [3] **10**, 44. — (4) Bull. soc. chim. [2] **28**, 6.

des Holzes ist schwach sauer, von röthlichgelber Farbe, trübt sich, wenn concentrirt, beim Erkalten und verhält sich gegen Reagentien wie folgt: Eisenoxydulsalze geben einen schwarzblauen Niederschlag, Eisenoxydsalze einen schmutzigbraunen, Kupfersulfat giebt einen gelblichblauen, Bleiacetat einen röthlichweifsen Niederschlag, Barytwasser giebt keinen Niederschlag, Kalilauge erhöht den Farbenton, salpetersaures Silber giebt keinen Niederschlag, bei Gegenwart von Ammoniak entsteht in der Wärme eine rothe Färbung und ein purpurfarbener Niederschlag; Alkaloïde sowie Leim geben farblose Niederschläge. Die adstringirenden Säuren des Quebracho sind von denen der Eichenrinde verschieden, stimmen aber in dem Verhalten zu thierischer Haut sowie zu Jodlösung mit dem Tannin und der Gallussäure überein.

J. Arnaudon (1) hat in dem als Gerbematerial verwendeten *Quebracho* (Holz von *Aspidosperma quebracho* et *oleracea*) einen Farbstoff gefunden, mit dem sich Stoffe schön gelb färben lassen.

E. Paternò und A. Oglialoro (2) erhielten aus *Lecanora atra* durch fortgesetzte Extraction mit kochendem Aether ein Harz und eine gelbe krystallinische Substanz, welche durch Chloroform in zwei Antheile zerlegt wird. Der in kaltem Chloroform lösliche Theil ist wahrscheinlich Usninsäure; der in heifsem Chloroform lösliche Theil scheidet sich beim Erkalten in farblosen Krystallen ab, welche eine der Formel $C_{19}H_{18}O_8$ entsprechende Zusammensetzung besitzen. Diese als *Atranorsäure* bezeichnete Verbindung reagirt nicht auf Lackmus, verbindet sich aber mit Alkalien zu leicht löslichen gelben Salzen. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung auf 150° entsteht ein bei 115° schmelzender Körper, der noch nicht näher untersucht ist; kochendes Anilin erzeugt ein bei 156° schmelzendes krystallinisches Derivat.

(1) Bull. soc. chim. [2] 28, 524. — (2) Ber. 1877, 1100; Gazz. chim. ital. 1877, 189.

G. Cugini (1) findet, daſs die auf frischen Schnittflächen von *Boletus luridus* zu beobachtende Blaufärbung nicht von der Bildung eines Anilinfarbstoffs herrühre. Die Blaufärbung wird auch durch eine geringe Menge von Ammoniak hervorgerufen, durch einen Ueberschuſs desselben aber wieder zerstört. Jodlösung bewirkt braungrüne Färbung des Saftes.

C. T. Kingzett (2) fand in der Cacaobutter zwei neue fette Säuren, die eine von der Zusammensetzung $C_{12}H_{24}O_2$ schmilzt bei 57,5°, die andere, welche Er *Theobromsäure* nennt, hat die Zusammensetzung $C_{64}H_{128}O_2$ und schmilzt bei 72,2°.

P. Dal Sie (3) hat den *Pflanzentalg*, *Piney-talg*, untersucht, welcher durch Auskochen der Früchte von *Vateria indica* mit Wasser erhalten wird. Der Talg ist gelbgrün, von 0,9102 spec. Gewicht, reagirt sauer, wird leicht verseift, schmilzt bei 30° und verbreitet dabei Harzgeruch. Der Pflanzentalg besteht aus unverbundenen Fettsäuren und enthält auf 75 Thl. Palmitinsäure 25 Thl. Oelsäure. Durch Kochen mit Salpeterlösung und Schwefelsäure, sowie durch Einwirkung des directen Sonnenlichtes wird der Talg entfärbt.

N. Arata (4) extrahirte die Blätter von *Ilex paraguayensis* mit Aether, behandelte den Auszug mit Kalk, dann mit Thierkohle und erhielt nach dem Verdampfen des Aethers einen *wachsartigen Körper*. Dieses Wachs enthält einen nicht verseifbaren, in Aether und Alkohol löslichen, nicht sauer reagirenden, bei 55° schmelzenden Körper, der noch nicht analysirt wurde, ferner einen bei 30° schmelzenden, in Aether löslichen Körper, der bei der Analyse 62,065 Proc. Kohlenstoff und 9,282 Proc. Wasserstoff gab, endlich eine Säure, für welche der Name *Mateceersäure* vorgeschlagen wird, dieselbe ist in der beim Kochen des Wachses mit Kalilauge entstehenden Seife enthalten; sie ist noch näher zu untersuchen.

(1) Ber. 1877, 1099; Gazz. chim. ital. 1877, 209. — (2) Chem. News 36, 229. — (3) Ber. 1877, 1381. — (4) Gazz. chim. ital. 1877, 366.

F. Krafft (1) hat *Ricinusöl* im luftverdünnten Raume destillirt; etwa ein Drittel eines farblosen Oeles und wenig von einer wässerigen Flüssigkeit destillirten über, in der Retorte blieb eine schwammige, verseifbare Masse. Das überdestillirte Oel besteht etwa zur Hälfte aus *Oenanthol,* welches durch wiederholte Rectification im luftverdünnten Raume rein zu erhalten ist. Nach Entfernung des Oenanthols steigt das Thermometer plötzlich bedeutend, bleibt dann längere Zeit stationär und nun erhält man in der Vorlage einen krystallinisch erstarrenden Körper, der ein neues Glied der Oelsäurereihe zu sein scheint. Er schmilzt bei 24,5°, siedet bei 90 mm Druck bei 198 bis 200° und liefert bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{11}H_{20}O_2$ entsprechen. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert die neue Säure Essigsäure und Nonylsäure, mit Brom liefert sie ein bei ungefähr 38° schmelzendes Additionsproduct, dem durch alkoholische Kalilauge leicht Bromwasserstoff entzogen wird.

C. T. Kingzett (2) hat die Resultate Seiner (3) Untersuchungen über *partielle Oxydation ätherischer Oele* ausführlich veröffentlicht.

F. A. Flückiger (4) hat zur Beantwortung der Frage, ob die Bestimmung des *Drehungsvermögens ätherischer Oele* zur Prüfung derselben von praktischem Werthe sei, Folgendes mitgetheilt : 1) Unter den Gemengtheilen ätherischer Oele giebt es sowohl drehende, als nicht drehende. 2) Das Drehungsvermögen eines Oeles ist die Resultante der Drehkraft seiner einzelnen Bestandtheile. 3) Da diese letzteren in wechselndem Verhältnisse im Oele vorhanden sind, so liegt darin ein erster Grund, weswegen ein und dasselbe Oel nicht immer gleiches Drehungsvermögen äufsern kann. 4) Ein zweiter Grund ist darin zu suchen, dafs auch ein einzelnes chemisches Individuum von bestimmter Zusammensetzung bei längerer Aufbewahrung chemischen Veränderungen unterliegen kann, welche sich auch auf die

(1) Ber. 1877, 2034. — (2) Monit. scientif. [3] 7, 709. — (3) JB. f. 1876, 906. — (4) Arch. Pharm. [3] 10, 193.

optischen Eigenschaften erstrecken. 5) Drittens wird die Drehung ferner beeinflufst durch die Qualität und die Quantität von Substauzen, welche selbst ohne Wirkung auf die Polarisationsebene sind. 6) Viertens wird man denselben Einflufs auch zu gewärtigen haben, wenn es sich um Gemenge handelt, worin mehrere optisch wirksame Substanzen vorhanden sind. Wie ungemein verwickelt sich diese Eigenschaften gestalten können und in ätherischen Oelen sicherlich gestalten müssen, leuchtet ein, wenn wir etwa von folgenden Ueberlegungen ausgehen: A sei ein optisch unwirksames Stearopten, aufgelöst in B, einem linksdrehenden Tereben und begleitet von C, einem daraus vielleicht durch Oxydation hervorgegangenen Oele, das rechts dreht. In erster Linie wird die Drehung des rohen Oeles abhängen von dem relativen Vehältnisse zwischen B und C; sollte C weit höher sieden als B, so wird schon ein etwas verschiedener Gang der Destillation grofse Verschiedenheiten im Oele einer und derselben Pflanze herbeiführen können. Weiterhin frägt sich, ob nicht die Gegenwart von A, ganz abgesehen von der reinen Thatsache der Verdümnung, auf die optischen Eigenschaften von B und C einwirkt. 7) Erscheint somit die Drehkraft eines Oeles als Resultante verschiedener zusammenwirkender Kräfte, so ist ferner zu bedenken, dafs selbst diese Resultante nach Satz 4 nicht als unveränderlich gelten kann. 8) Bei denjenigen Oelen, deren Hauptbestandtheil optisch unwirksam ist und bei den ganz unwirksamen könnte doch nur mit Vorsicht auf völlige Aechtheit geschlossen werden, wenn sie keine oder nur sehr geringe Drehkraft äufsern. Die Bestimmung des Drehvermögens der ätherischen Oele scheint demnach nur eine untergeordnete praktische Bedeutung beanspruchen zu dürfen; im Vereine mit anderen Eigenschaften mag sie z. B. dazu verwerthet werden, etwa die Identität einer Oelsorte mit einer anderen zu prüfen. Immerhin läfst sich dieser Anschauungsweise der Vorwurf machen, dafs ähnliche Bedenken mit gleichem Rechte auch mit Bezug auf das spec. Gewicht und den Siedepunkt der ätherischen Oele zu erheben wären. Flückiger giebt diefs zu, möchte aber immerhin bei einer eingehenden wissenschaftlichen Charakteristik eines

Oeles die Bestimmung seiner Drehkraft noch weniger missen, aber die praktische Bedeutung derselben einschränken, u. z. so weit, daſs die praktische Pharmacie dieses Moment, so äuſserst interessant es auch ist, völlig auſser Acht lassen könne.

Ch. H. Piesse und Alder Wright (1) haben das durch Auspressen der Fruchtschale von *Citrus limetta* gewonnene *Oel* untersucht. Das spec. Gewicht wurde bei 15,5° zu 0,90516 gefunden; durch fractionirte Destillation wurde ein bei 176° siedender Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ erhalten, im Rückstande blieb, nachdem noch eine geringe Menge bei 186 bis 230° überdestillirt war, ein Harz, aus dem sich nach monatelangem Stehen ein krystallinischer Körper vom Schmelzpunkte 162° und der Zusammensetzung $C_{24}H_{28}O_{5}$ abschied. Aus dem bei 176° siedenden Kohlenwasserstoff wurde durch Behandeln mit Brom und Erhitzen unter Abscheidung von Bromwasserstoff Cymol erhalten.

M. Dunin von Wassowicz (2) hat die Einwirkung von Chloralhydrat auf *Pfefferminzöl* studirt; Er verwendete sieben verschiedene Sorten u. z. 1) französisches, 2) englisches (Mitcham), 3) amerikanisches, 4) deutsches, 5) aus in Galizien cultivirter Mentha piper. selbst bereitetes, 6) ein älteres, mit gleichem Volum Weingeist verdünntes englisches und 7) ein dickflüssiges, stark gelb gefärbtes amerikanisches Oel. 1, 2, 5, 6 und 7 zeigten nach 5 Minuten keine Färbung, 3 war hellviolett, 4 gelblichbraun gefärbt, nach Verlauf von einer Stunde waren nur mehr 2, 5 und 6 ungefärbt, beim Erwärmen färbten sich alle Sorten, desgleichen trat sofort Färbung ein, wenn ein unreines, freie Salzsäure enthaltendes Chloralhydrat als Reagens verwendet wurde.

Pattison Muir und S. Sugiura (3) haben das *ätherische Oel von Salvia officinalis* untersucht. Das Oel absorbirt begierig Sauerstoff, wird durch Salpetersäure unter heftiger

(1) Chem. Soc. J. 1877, **2**, 548; Chem. News **35**, 250. — (2) Arch. Pharm. [3] **11**, 510. — (3) Phil. Mag. [5] **4**, 336.

Reaction verharzt, von Schwefelsäure in polymere Producte verwandelt; durch Einwirkung von Chlorwasserstoff entsteht kein Chlorhydrat. Durch fractionirte Destillation wurde das Oel in drei Portionen zerlegt von den Siedepunkten 156 bis 158°, 166 bis 168°, 198 bis 203°. Aus der letzten Fraction hatte sich beim Stehen ein fester Körper abgeschieden. Aus der ersten Fraction wurde durch weitere Behandlung ein Terpen $C_{10}H_{16}$ von dem Siedepunkte 157° bis 157,5° und dem spec. Gewicht 0,8635 (bei 15°) abgeschieden, dessen Dampfdichte (Wasserstoff = 1) 67,46, dessen spec. Refractionsvermögen = 0,0534, dessen Refractionsäquivalent = 72,6, dessen spec. Drehungsvermögen $(\alpha)_D$ = — 37,3 gefunden wurde. Durch Einwirkung von Nitrosylchlorid wurde eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}NO$ und dem Schmelzpunkte 129° erhalten (1). Die Eigenschaften des Salbeiölterpens stimmen mit denen des Terpens aus dem französischen Terpentinöl sehr näherungsweise überein. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das abgekühlte Terpen wurde Cymol erhalten. Durch die Einwirkung von Brom entsteht ein Bromid, das beim Erhitzen sich in Bromwasserstoff und Cymol zerlegt. Durch Behandlung des Terpens mit Chromsäure wurde eine geringe Menge von Terephtalsäure und Essigsäure erhalten, welche wahrscheinlich auf einen geringen Gehalt von Cymol zu beziehen ist. Die aus dem Salbeiöle erhaltene, bei 166 bis 168° siedende Fraction wurde noch weiter gereinigt und daraus ein bei 167 bis 168° siedendes, deutlich nach Salbei riechendes Terpen vom spec. Gewicht 0,8866 (bei 15°) abgeschieden; die Dampfdichte wurde (H = 1) 71,2, das Refractionsvermögen 0,0522, das Refractionsäquivalent 71, das spec. Drehungsvermögen $(\alpha)_D$ = — 19,9 gefunden. Nitrosylchlorid erzeugte daraus kein festes Product. Durch Behandlung mit Schwefelsäure sowie mit Brom konnte Cymol erhalten werden. Diese zweite Fraction scheint keine ganz reine Substanz gewesen zu sein. Die bei 198 bis 203° siedende Fraction des Salbeiöles ist fast farblos, riecht stark nach

(1) Vgl. diesen JB. S. 426.

Salbei und zeigt nach Analyse und Dampfdichtebestimmung die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$; es wird für diese Verbindung der Name *Salviol* vorgeschlagen. Der aus den höchstsiedenden Fractionen des Salbeiöls sich abscheidende *Salbeicampher* zeigt die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, schmilzt bei 184 bis 186°, siedet bei 210°, krystallisirt in monoklinen Prismen, löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aether. Brom erzeugt aus dem Salbeicampher eine bei 160 bis 163° schmelzende Verbindung, Phosphorpentasulfid bewirkt Verharzung und Bildung von Cymol. Durch Einwirkung von Salpetersäure wurde eine bei 172 bis 176° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_4$ erhalten.

Kühnemann (1) fand, dafs das *Hopfenöl* ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit sauerstoffhaltigen Verbindungen sei, das nach Alter und Qualität des Hopfens variirt. Das Oel aus geschwefeltem Hopfen entwickelt auf Zusatz von Säuren Schwefelsäure. Die nicht flüchtigen Theile des Hopfens enthalten Kohlehydrate, Harze, Gerbsäure, einen bei niedriger Temperatur erstarrenden Kohlenwasserstoff und Salze.

J. de Montgolfier (2) hat den in hexagonalen Prismen aus dem *Patchouliöle* sich ausscheidenden *Patchoulicampher* untersucht. Derselbe besitzt im festen Zustande kein Drehungsvermögen, für den flüssigen Zustand ist $(\alpha)_D = -118°$. In weingeistigen Lösungen wird das specifische Drehungsvermögen durch Verdünnen merklich verringert. Der Schmelzpunkt des Patchoulicamphers liegt bei 59°, seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{26}O$ (Gal (3) hat $C_{15}H_{28}O$ angegeben) und man kann ihn demnach als ein Hydrat eines Kohlenwasserstoffs $n(C_5H_8)$ ansehen. Der Patchoulicampher zerfällt leicht in Wasser und den zugehörigen Kohlenwasserstoff, so theilweise beim Destilliren, beim Behandeln mit Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid. Der Kohlenwasserstoff, *Patchoulin* genannt, ist ein farbloses, bei 252 bis 255° und 743 mm Druck siedendes Oel, dessen Dichte bei 0° 0,946, bei 13,5° 0,937 beträgt, sein

(1) Ber. 1877, 2231. — (2) Compt. rend. 84, 88. — (3) JB. f. 1869, 782.

Drehungsvermögen ist $(\alpha)_D = -42^{0}10'$. Die Analysen führen zu der Formel $C_{15}H_{24}$. Salzsäuregas giebt keine Verbindung, Salpetersäure, Schwefelsäure und wässerige Salzsäure färben charakteristisch roth. In Alkohol und Essigsäure ist der Kohlenwasserstoff wenig, in Aether und Benzol in jedem Verhältnisse löslich.

G. Ciamician (1) hat das *Verhalten einiger Harze und Harzsäuren bei der Destillation über Zinkstaub* untersucht. Er erhielt aus *Abietinsäure* : Toluol, Metaäthylmethylbenzol, Naphtalin, Methylnaphtalin und Methylanthracen; aus *Benzoëharz* : Toluol, Xylol, Naphtalin, Methylnaphtalin.

E. Hirschsohn (2) hat das Verhalten verschiedener Reagentien gegen die wichtigeren *Harze*, *Gummiharze* und *Balsame* untersucht; Er verwendete dabei : concentrirte englische Schwefelsäure, mit Salzsäuregas gesättigten 95procentigem Alkohol, Bromlösung (1 Brom in 20 Chloroform), bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Chlorkalklösung, alkoholische Eisenchloridlösung (1 krystallinisches Eisenchlorid, 10 Alkohol von 95 Proc.), gesättigte alkoholische Bleiacetatlösung, Ammoniakflüssigkeit von 0,98 spec. Gewicht, gesättigte wässerige Natroncarbonatlösung, Fröhde's Reagens (0,01 g Molybdänsäure auf 1 cc. Schwefelsäure), Chloralreagens (ein unreines Chloralhydrat, erhalten durch Sättigen von Alkohol mit Chlor, Vermischen des Productes mit dem vierfachen Volum concentrirter Schwefelsäure, Anrühren der abgeschiedenen festen Masse mit $^1/_3$ ihres Gewichtes Wasser und Destilliren Das Destillat ist eine farblose, syrupdicke Flüssigkeit, die direct als Reagens verwendet wird), gesättigte Lösung von Jod in Petroleumäther, Alkohol von 95 Proc., Aether, reines Chloroform, Aetheralkohol (Gemenge von gleichem Volumen), Petroleumäther bei 25 bis 40° siedend. Die angestellten Versuche lehrten Folgendes : Alkohol löst vollkommen : Benzoë, Caranna, Coniferenharze und -balsame, Drachenblut, Guajakharz, peruvianisches Guajakharz, Maniharz, Mastix von Alexandria, Mastix von Bombay, schwarzen Peru-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **78**, 345. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **16**, 1, 33, 65, 97; Arch. Pharm. [3] **10**, 481; **11**, 54, 152, 247, 312, 434.

balsam, Podocarpusharz, Sandarak, Tolubalsam, Xanthorrhoeaharze. Alkohol löst unvollkommen : Ammoniak, Asa foetida, Bdellium, Canadabalsam, Ceradiaharz, Copaïvabalsam, Copal, Dammar, Elemi, Euphorbium, Harz von Euphorbia Tirocalli, Euryopsharz, Galbanum, Gutti, Gummilack, Liquidambarbalsam, gewöhnlichen Mastix, Mekkabalsam, Myrrha, Olibanum, Opoponax, weifsen Perubalsam, Sagapen, Sonoralack, flüssigen Storax. Aether löst vollkommen : Caranna, Canadabalsam, Coniferenharze und -balsame, Copaïvabalsam, Drachenblut, Elemi, Guajakharz, peruvianischen Guajak, Maniharz, Mastix, Podocarpusharz, Sandarak. Aether löst unvollkommen, : Ammoniak, Asa foetida, Bdellium, Benzoë, Ceradiaharz, Copal, Dammar, Euphorbium, Harz von Euphorbium Tirocalli, Euryopsharz, Galbanum, Gummilack, Gutti, Liquidambarbalsam, Mekkabalsam, Myrrha, Olibanum, Opoponax, schwarzen Perubalsam, weifsen Perubalsam, Sagapen, Sonoralack, flüssigen Storax, Tolubalsam, Xanthorrhoeaharze. Die ätherische Lösung mit Alkohol versetzt wird trübe : Canadabalsam, brasilianischer Copal, Copaïvabalsam von Maranham und Para, Dammar, Harz von Euphorbium Tirocalli, Euryopsharz, Liquidambarbalsam, gewöhnlicher Mastix, weifser Perubalsam, Sonoralack, flüssiger Storax. Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine klare Mischung : Ammoniak, Asa foetida, Bdellium, Benzoë, Caranna, Ceradiaharz, Coniferenharze und -balsame, Copaïvabalsam aus Brasilien, Copal, Drachenblut, Elemi, Euphorbium, Guajak, peruvianischer Guajak, Galbanum, Gummilack, Gutti, Balsam von Liquidambar styraciflua, Maniharz, Mastix von Bombay, Mastix von Alexandria, Mekkabalsam, Myrrha, Olibanum, Opoponax, schwarzer Perubalsam, Podocarpusharz, Sandarak, Sagapen, Tolubalsam, Xanthorrhoeaharze. Chloroform löst vollkommen : Benzoë, Canadabalsam, Caranna, Ceradiaharz, Coniferenharze und -balsame, Copaïvabalsam, brasilianischen Copal, Dammar, Drachenblut (nicht alle Sorten), Guajakharz, peruvianischen Guajak, Maniharz, Mastix, Mekkabalsam, schwarzen und weifsen Perubalsam, Tolubalsam. Chloroform löst unvollkommen oder nicht : Ammoniak, Asa foetida, Bdellium, Copal, Drachenblut von Pterocarpus,

Draco, Euphorbium, Harz von Euphorbium Tirocalli, Euryopsharz, Galbanum, Gummilack, Gutti, Liquidambarbalsam, Myrrha, Olibanum, Opoponax, Podocarpusharz, Sagapen, Sandarak, Sonoralack, flüssigen Storax, Xanthorrhoeaharze. Bleiacetat giebt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht oder nur zum Theil löst : Ammoniak, gewöhnliche Asa foetida, Benzoë, Canadabalsam, Caranna, Ceradiaharz, Coniferenharze und -balsame, Copal, Dammar (einige ostindische Proben), Galbanum, Euphorbium, Harz von Euphorbia Tirocalli, Drachenblut von Pterocarpus Draco, Gummilack, Guajak, Maniharz, Mastix von Bombay, gewöhnliche Myrrha, schwarzer Perubalsam, Sandarak, Sonoralack, flüssiger Storax, Tolubalsam, Harz von Xanthorrhoea arborea, gelbes Xanthorrhoeaharz. Bleiacetat giebt eine Trübung, welche beim Erwärmen verschwindet : afrikanisches Bdellium, Copaïvabalsam, Dammar (einige ostindische Proben), peruvianischer Guajak, Balsam von Liquidambar styraciflua, gewöhnlicher Mastix, Mastix von Alexandria, Mekkabalsam. Bleiacetat giebt keine Trübung: Asa foetida von Ferula alliacea Boiss., indisches Bdellium, Caranna (Aceyta americana), Dammar, Drachenblut (einige Sorten), Elemi, Gutti, Liquidambarbalsam, indische Myrrha, Olibanum, Podocarpusharz, weifser Perubalsam, Harz von Xanthorrhoea quadrangulare. Eisenchlorid giebt mit der alkoholischen Lösung eine Trübung oder einen Niederschlag, der sich sowohl beim Erwärmen als auch in Aether löst : Canadabalsam, Dammar (einige ostindische Proben). Eisenchlorid giebt einen Niederschlag, der sich weder beim Erwärmen, noch in Aether löst : Copal, Sonoralack. Eisenchlorid giebt keinen Niederschlag, sondern färbt blau : Caranna (Aceyta americana), Guajacum; färbt schwarz, braunschwarz oder grünlichschwarz : Gutti, Xanthorrhoeaharze, Gummilack; färbt dunkelgrün : Asa foetida (einige Sorten), Benzoë; färbt schwarz : Perubalsam, Storaxbalsam, Tolubalsam, Opoponax, Sagapen; die übrigen werden entweder grünlich, bräunlich oder gar nicht gefärbt. Ammoniakflüssigkeit giebt mit der alkoholischen Lösung eine klare Mischung : Caranna, Ceradiaharz, Coniferenharze (einige Sorten),

Copal, Drachenblut von Pterocarpus Draco, Euryopsharz, Gummilack, Guajak, Gutti, Podocarpusharz, Sandarak, Sonoralack, Xanthorrhoeaharze. Ammoniakflüssigkeit giebt eine trübe Mischung : die Uebrigen. Chlorkalklösung färbt orangegelb : persisches Ammoniak. Chlorkalklösung färbt nicht : die Uebrigen. Salzsäurealkohol färbt sich ziegelroth : weifser Perubalsam, Ceradiaharz; roth in violett : Caranna (eine Probe), gewöhnliche Myrrha, Euryopsharz; blau in violett : Elemi (einige Proben); gelbbraun in grün : Guajakharz; gelb durch rothbraun in kirschroth : Benzoë, Tolubalsam; carminroth : Harz von Xanthorrhoea arborea und quadrangulare; grünlich in mifsfarbig violett : gewöhnliche Asa foetida; gelb : Gutti, Caranna; hellrosa : Podocarpusharz; braun in verschiedenen Nuancen : die Uebrigen. Concentrirte englische Schwefelsäure löst kirschroth: Benzoë von Siam, Tolubalsam; braunroth : Benzoë von Sumatra, Tolubalsam; gelb : Gutti; gelbbraun fluorescirend : gewöhnliche Asa foetida; braun in verschiedenen Nuancen : die Uebrigen. Die Lösung in Schwefelsäure giebt mit Alkohol eine klare, violett gefärbte Mischung : Benzoë von Siam, Benzoë von Sumatra (mehr rothviolett), Euryopsharz, levantisches Galbanum, Tolubalsam; blauviolette in blau übergehende Mischung : levantisches Sagapen; klare kirschrothe Mischung : rothes Xanthorrhoeaharz; klare grüne Mischung : Guajak, gelbes Xanthorrhoeaharz; trübe, mifsfarbig violette Mischung : Myrrha, schwarzer Perubalsam; trübe braune Mischung : die Uebrigen. Wasser fällt aus der Schwefelsäurelösung Harz in Flocken u. z. violett : Benzoë von Siam; mifsfarbig rothviolett : schwarzer Perubalsam, Galbanum, afrikanisches Ammoniak, Sagapen, Benzoë von Sumatra, Tolubalsam, rothes Xanthorrhoeaharz; gelb : Gummigutt; blaugrün oder schwarzblau : Guajakharz; braun : die Uebrigen. Bromlösung dem Chloroformauszuge zugefügt färbt entweder sogleich oder nach einiger Zeit roth : peruvianischen Guajak; kirschroth : weifsen Perubalsam; rothviolett : gewöhnliche Myrrhe, Caranna (eine Probe), Harz von Xanthorrhoea arborea; gelblich in violett und blau : Copaïvabalsam von Maranham und Para; blau : Guajak, Caranna, Ceradiaharz, Eury-

opsharz; braun : die Uebrigen. Bromlösung fällt Harz in Flocken aus der Chloroformlösung : Gummilack, australischer Copal. Natroncarbonatlösung färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur violett : Gummilack; carminroth : Sonoralack; gelb oder gelbroth : gewöhnliches Asa foetida, Drachenblut von Pterocarpus Draco, Euphorbium, Guajak (zuerst grünlich), Gutti, Xanthorrhoeaharze; gelblich, bräunlich oder gar nicht : die Uebrigen. Natroncarbonatlösung färbt sich beim Kochen violett : Gummilack, Sonoralack; gelb : Asa foetida, Benzoë, Euphorbium, Drachenblut, Guajak, schwarzen Perubalsam, Sandarak, Storaxbalsam, Xanthorrhoeaharze; gelblich, bräunlich oder nicht : die Uebrigen. Essigsäure fällt aus den bei gewöhnlicher Temperatur mit Natroncarbonatlösungen erhaltenen Auszügen Flocken : Coniferenharze und -balsame, Guajak, Gutti, Podocarpusharz, Sandarak, Xanthorrhoeaharze. Essigsäure fällt nicht oder bewirkt nur geringe Trübung : die Uebrigen. Umbelliferon geben bei der trockenen Destillation : Asa foetida, afrikanisches Ammoniak, Galbanum, Sagapen. Schwefel ist nachweisbar in : Asa foetida, Bdellium, einigen Sorten von Caranna und Drachenblut. Zimmtsäure enthalten : Benzoë von Sumatra, Drachenblut, Liquidambarbalsam, schwarzer Perubalsam, Tolubalsam, rothes Xanthorrhoeaharz. Der Petroleumätherauszug war gefärbt intensiv gelb : Gummigutt, Euryopsharz; dunkelbraun : Maniharz; gelblich oder farblos : die Uebrigen. Jodlösung giebt mit dem Petroleumätherauszuge eine violette klare Mischung : Benzoë, indisches Bdellium, Drachenblut, Gummilack, Guajak, Galbanum, peruvianischer Guajak, indische Myrrha, gelbes Xanthorrhoeaharz, Harz von Xanthorrhoea quadrangulare; rothviolette, klare, allmählich trüb werdende Mischung : Copal, Dammar (einige Proben), Mastix, Gutti, schwarzer Perubalsam, Podocarpusharz, Sandarak, Storaxbalsam, Harz von Xanthorrhoea arbor.; braune und trübe Mischungen : die Uebrigen. Schwefelsäure färbt den Abdampfrückstand des Petroleumätherauszuges carminroth : Benzoë von Siam, Guajak; nicht : Gummilack, Podocarpusharz; gelb oder braun : die Uebrigen. Chloralreagens färbt den Rückstand allmählich violett : gewöhnliche Myrrha,

Caranna, Euryopsharz; carminroth in violett : weifsen Perubalsam; rosa in violett : levantinisches Galbanum (ältere Handelssorte), levantinisches Sagapen; gelblich oder grünlich in rothviolett : Canadabalsam, Coniferenharze und -balsame; gelb : Caranna, Gummigutt; grün : Dammara viridis, persisches Galbanum, Mekkabalsam, persisches Sagapen; mifsfarbig grün mit rosa Rändern : levantinisches Galbanum (gegenwärtige Handelssorte); grünlich : Asa foetida, indisches Bdellium, Benzoë von Sumatra, persisches Ammoniak, Liquidambarbalsam, schwarzer Perubalsam; blau in blauviolett : Bals. von Liquidambar styraciflua; nicht oder sehr schwach : die Uebrigen. Nach dem Erwärmen auf 120° ist der Verdunstungsrückstand weich oder flüssig : Asa foetida, Benzoë von Sumatra. Liquidambarbalsam, Opoponax, schwarzer Perubalsam, Tolubalsam, Sagapen, Storaxbalsam. Hirschsohn hat auch einen systematischen Gang zur *Untersuchung* der wichtigeren *Harze*, *Gummiharze* und *Balsame* zusammengestellt.

O. Helm (1) hat verschiedene Arten von *Bernstein* untersucht. Das spec. Gewicht fand Er zwischen 1,05 und 1,095, bei dem sogenannten *Bernsteinknochen* sogar unter 1, so dafs Stücke desselben auf dem Wasser schwimmen. Die verschiedenen Färbungen, so wie das trübe Aussehen mancher Bernsteinsorten rühren nach Helm von fremden Beimengungen her, Er hat 100 verschieden gefärbte Stücke gesammelt. Wird hellfarbiger Bernstein Jahre lang der Luft und dem Lichte ausgesetzt, so dunkelt er auf der Oberfläche mehr und mehr nach, er wird dunkelgoldgelb, endlich dunkelroth, die rothe Schichte enthält unzählige feine Risse, unter ihr ist der unveränderte hellgelbe Bernstein beim Abkratzen zu sehen. Aehnliche Verwitterungsprocesse hat der Bernstein in der langen Reihe von Jahren seit seiner Entstehung im Innern der Erde und im Meeresgrunde durchgemacht. Ueber das Verhalten gegen Lösungsmittel hat Helm Folgendes beobachtet. Von gewöhnlichem klarem hell-

(1) Arch. Pharm. [3] 11, 229.

gelbem bis goldgelbem Bernstein lösen sich : in Aether 18 bis 23 Proc., in Alkohol 20 bis 25 Proc., in Terpentinöl 25 Proc., in Chloroform 20,6 Proc., in Benzin nur Spuren. Der knochenfarbige Bernstein verhält sich gegen Lösungsmittel widerstandsfähiger, Aether löst von demselben 16 bis 20 Proc., Alkohol 17 bis 22 Proc. Der mit Alkohol erschöpfte Rückstand von Bernstein giebt an Aether 6,2 Proc., an Chloroform dann noch 0,015 Proc. ab. Durch auf einander folgende Behandlung mit Alkohol, dann mit Aether und weingeistiger Kalilösung werden aus dem preufsischen Bernstein erhalten : 1) 17 bis 22 Proc. eines in Alkohol löslichen spröden Harzes vom Schmelzpunkte 105°. 2) 5 bis 6 Proc. eines in Alkohol unlöslichen, in Aether löslichen Harzes, das bei 145° schmilzt. 3) 7 bis 9 Proc. eines in Alkohol und Aether unlöslichen, in alkoholischer Kalilauge löslichen Harzes vom Schmelzpunkte 175°. 4) 44 bis 60 Proc. eines in den genannten Lösungsmitteln unlöslichen Bitumens. 5) 3,2 bis 8,2 Proc. Bernsteinsäure. Die im Bernstein von Helm gefundene Aschenmenge war gering, sie betrug 0,08 bis 0,12 Proc. und bestand aus Kalk, Kieselsäure, Eisenoxyd und Schwefelsäure. Die Angabe, dafs der Bernstein eine organische Schwefelverbindung enthalte, fand Helm nicht bestätigt. Den in Ländern, welche weit von der Ostseeküste entfernt liegen, vorkommenden Bernstein hält Helm verschieden von dem Ostseebernstein; so verhielten sich ein in Rumänien gefundener Bernstein und syrischer Bernstein gegen Lösungsmittel ganz anders, als der Ostseebernstein und zeigten keinen oder nur einen sehr geringen Gehalt an Bernsteinsäure.

Reboux (1) bespricht in einer Note über den *Bernstein* dessen Anwendung bei den Alten, seine Abstammung, sein Vorkommen, die thierischen und pflanzlichen Einschlüsse, die in demselben gefunden worden sind, endlich die Unterscheidungsmerkmale von ächtem und künstlichem Bernstein, sowie von Copal. Die Note enthält nichts wesentlich Neues.

(1) Ann. chim. phys. [5] 11, 188.

H. Weidel (1) erhielt aus dem auf den Braunkohlen von Oberhart bei Gloggnitz vorkommenden *Ixolyt* beim Schmelzen mit Aetzkali als Zerlegungsproducte Essigsäure und Brenzcatechin.

F. A. Flückiger (2) erhielt aus Destillationsrückständen von *Gurjunbalsam* Krystallkrusten, welche durch Umkrystallisiren aus warmem Ligroïn farblose durchsichtige Krystalle liefern. Dieses gereinigte krystallinische *Gurjunharz* beginnt bei 126° zu schmelzen, erstarrt beim Erkalten amorph, wird aber dann beim Berühren mit Alkohol krystallinisch; es löst sich in Weingeist, die Lösung reagirt neutral und ist optisch inactiv. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothgelber Farbe, Wasser fällt aus dieser Lösung weiſse Flocken. Schmelzendes Aetzkali greift das Harz nicht an. Die Analyse ergab eine der Formel $C_{28}H_{46}O_2$ entsprechende Zusammensetzung. H. Bücking (3) hat die Krystalle des Gurjunharzes krystallographisch und optisch untersucht.

E. Perret (4) empfiehlt, behufs Reindarstellung des *Scammoniumharzes* das rohe käufliche Harz mit siedendem Alkohol zu extrahiren, die filtrirte alkalisch reagirende Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure zu neutralisiren, den dabei entstehenden Niederschlag, welcher alles Färbende enthält, durch Filtriren zu trennen und das Filtrat vom Alkohol zu befreien, worauf dann nach längerem Trocknen bei 104° die wasserfreie reine Substanz erhalten wird.

W. v. Miller (5) hat nunmehr die Ergebnisse Seiner (6) Untersuchungen über den *flüssigen Storax* ausführlicher mitgetheilt. Dieser enthält demnach auſser den schon früher darin nachgewiesenen Körpern Styrol, Zimmtsäure und Styracin: 1) *Zimmtsäurephenylpropylester* in ziemlich erheblicher Menge; 2) *Zimmtsäureäthylester* in geringer Menge; 3) eine nach Vanillin riechende und mit saurem schwefligsaurem Natron sich verbin-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **74**, 387. — (2) Zeitschr. Kryst. **1**, 388. — (3) Daselbst, 390. — (4) Bull. soc. chim. [2] **26**, 522. — (5) Ann. Chem. **188**, 184; **189**, 338. — (6) JB. f. 1876, 910.

dende krystallisirbare Substanz vom Schmelzpunkte 65° (Aethylvanillin?) in sehr geringer Menge; 4) einen diese begleitenden harzigen Körper, dessen Zusammensetzung wegen grofser Unbeständigkeit nicht ermittelt werden konnte, in nicht sehr grofser Menge; 5) zwei alkoholartige Körper (α- und β-*Storesin*) in sehr beträchtlicher Menge; 6) *Zimmtsäureester dieser Alkohole* in nicht unbeträchtlicher Menge; 7) *Natriumverbindung von Storesin* in sehr geringer Menge. Styrol aus flüssigem Storax und Cinnamol aus Zimmtsäure hält Miller für identisch; das *Styrocamphen* van't Hoff's (1) dürfte in dem Storax ursprünglich nicht enthalten sein, sondern erst durch Zersetzung des Zimmtsäurephenylpropylesters entstehen. Durch eine eingehende Untersuchung wurde für das *Styracindibromür* die Constitutionsformel :

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ | & & | \\ CH & & CHBr \\ \| & & | \\ CH & & CHBr \\ | & & | \\ COO & - & CH_2 \end{array}$$

festgestellt. Die Reindarstellung eines Styracintetrabromürs ist nicht gelungen, die Anlagerung von Brom an das Säureradical im Styracin geht weit schwieriger von statten, als in der freien Zimmtsäure. Durch Reduction des Styracindibromürs wurde Zimmtsäurephenylpropylester erhalten. Das Syracintetrabromür ergab bei der Reduction Phenylpropionsäurephenylpropylester. Das Styracin als solches ist wenig geneigt, Wasserstoff zu addiren. Durch Einwirkung von Brom auf Zimmtsäurephenylpropylester in ätherischer Lösung entsteht *Zimmtsäurephenyldibrompropylester* und noch bromreichere Substitutionsproducte. Zimmtsäurephenylpropylester liefert bei dauernder Einwirkung von Bromdampf schliefslich *Styracintetrabromür*. Das Storesin liefert mit Acetylchlorid ein Mono- und Triacetat; durch Einwirkung von Brom entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{36}H_{55}Br_3$. Storesin in Eisessig gelöst wird durch Chromsäure leicht unter Kohlensäureentwickelung oxydirt, es entstehen dabei

(1) JB. f. 1876, 391.

wahrscheinlich drei verschiedene Säuren, die noch näher zu untersuchen sind.

Letniy (1) hat beobachtet, dafs sowohl der *Holztheer* als der von der Bereitung des Leuchtgases gewonnene *Petroleumtheer* dieselben Substanzen wie der Steinkohlentheer enthalten und dafs man die letzteren auch beim Leiten von Petroleumdämpfen durch ein rothglühendes Rohr gewinnt.

Thierchemie.

H. Struve (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *osmotische Erscheinungen*, hervorgerufen durch Aether, fortgesetzt und speciell an Kröten und Ochsenfleisch Studien angestellt.

E. Wolff, W. Funke, C. Kreuzhage und O. Kellner (4) haben *Fütterungsversuche an Pferden* ausgeführt und deren Ergebnisse in einer ausführlichen Abhandlung niedergelegt, die wegen der Fülle des Materials einen kurzen Auszug nicht gestattet.

Kellner (5) hat Untersuchungen über den *Einflufs der Arbeitsleistung auf die Verdauungsthätigkeit und den Eiweifszerfall* beim Pferde ausgeführt. Bei gleichbleibender Ernährung wurde die in den einzelnen je 14tägigen Perioden geleistete Arbeit mittelst Bremsgöpels regulirt und das Lebendgewicht, die Trockensubstanz der festen Excremente und die Stickstoffausscheidung im Harne bestimmt. Kellner gelangt zu dem Schlusse, dafs 1) die verschiedene Arbeitsleistung auf die Verdauung der Futtertrockensubstanz keinen Einflufs übe und dafs 2) im Widerspruche zu Voit's und Pettenkofer's Ergebnissen mit der Steigerung der Arbeitsleistung eine nicht unbeträchtliche Erhöhung des Eiweifszerfalles verbunden sei.

(1) Bull. soc. chim. [2] **27**, 554 (Corresp.). — (2) N. Petersb. Acad. Bull. **22**, 533. — (3) JB. f. 1876, 865. — (4) Landw. Vers.-Stat. **20**, 125. — (5) Ber. 1877, 2235.

Voit (1) hat gemeinschaftlich mit mehreren Schülern Versuche angestellt über die *Ausnutzung verschiedener Nahrungsmittel* im Darmkanal des Menschen. Nach Ueberwindung einiger Schwierigkeiten gelang es, auch beim Menschen die auf eine bestimmte Zufuhr treffenden Fäces abzugrenzen. Die einstweilen geprüfte Ausnutzung ist für einen Tag :

Art der Kost	Aufgenommen frisch	Aufgenommen trocken	Koth trocken	Proc.
Gemischt	—	615	34	5,5
Fleisch	2150	318	27	8,4
Brod	800	437	51	11,5
Kartoffel	3093	819	94	9,3
Reis	658	576	27	4,0
Mais	750	645	49	7,0
Milch	2438	224	25	11,1
Bier	948	247	13	5,2.

Auf die Ausnutzung sind unter Anderem von Einfluſs : das Volumen der Kost, die mechanischen Verhältnisse derselben (gut zerkleinerte und gar gekochte Speisen werden besser ausgenutzt), die Beimengung unverdaulicher Stoffe (wie Cellulose), das Auftreten, insbesondere bei Brotzufuhr, von Gährungen im Darme u. s. w.

Jobert (2) hat die *Athmung eines Fisches*, der in Rio de Janeiro einheimisch ist und *Callichthys asper* genannt wird, studirt. Das Thier taucht in regelmäſsigen Intervallen aus dem Wasser empor, athmet mit Geräusch Luft ein und entläſst gleichzeitig durch den Anus eine der eingeathmeten Luft ungefähr gleiche Gasmenge. Wird das Thier in eine mit Wasser ganz gefüllte und hermetisch geschlossene Flasche gebracht, so macht es groſse Anstrengungen, um zu athmen und stirbt bald; in ausgekochtem Wasser stirbt das Thier nach wenig Minuten. In feuchter Luft kann das Thier lange existiren, in trockener Luft stirbt es bald. Die in den inneren Organen des Thieres angesammelte Luft enthält 1,5 bis 3,8 Proc. Kohlensäure und mehr Stickstoff, als die

(1) Ber. 1877, 2236. — (2) Compt. rend. 84, 309.

atmosphärische Luft. Es besitzt demnach *Callichthys* eine complete Luftathmung, analog der von Cobitis fossilis.

Forster (1) hat an einer gröfseren Zahl Kinder vom Säuglingsalter bis zu zehn Jahren die *Kohlensäureausscheidung* im Pettenkofer'schen Apparat bestimmt und gefunden, dafs dieselben für 10 kg Körpergewicht etwa 10 bis 12 g Kohlensäure ausscheiden, fast die dreifache Menge der unter gleichen Umständen von Erwachsenen gelieferten. Deshalb ist bei Kindern eine relativ gröfsere Nahrungszufuhr zur Erhaltung des Körpers nöthig, als bei Erwachsenen.

J. H. Bill (2) theilt über die *Doppelzersetzung von Bromkalium und Chlornatrium* Folgendes mit. Giebt man einem gesunden Manne 5 bis 6 g Bromkalium ein, so wird fast alles mit dem Bromkalium eingeführte Kalium als Chlorid neben der sonst normalen Menge von Kaliumchlorid in 24 Stunden ausgeschieden, der Natriumgehalt ist fast ungeändert geblieben und nur Spuren von Brom finden sich im Harne. Dagegen enthält der Harn noch zwei Wochen nach dem Einnehmen des Bromkaliums Bromide, während der gesteigerte Kaliumgehalt nur nach dem ersten Tage constatirt werden konnte. Bill zieht den Schlufs, dafs das eingenommene Bromkalium mit dem Chlornatrium des Blutes sich umsetze und dafs diefs das Resultat einfacher chemischer Verwandtschaft sei.

E. Salkowski (3) hat bei Ileus reichliches Vorkommen von *Phenol* im Harne beobachtet; bei einer Reihe von Darmunterbindungen, die an Hunden vorgenommen wurden, konnte von der 24. bis 36. Stunde an nach der Operation im Harne neben Indican auch Phenol nachgewiesen werden u. z. als phenylschwefelsaures Salz. Ob die Pankreasverdauung und die Stagnation des Darminhaltes die alleinigen Bedingungen für das reichliche Auftreten des Phenols im Harne abgeben, ist noch fraglich; denn es sind schon indicanreiche und phenolreiche

(1) Ber. 1877, 2236. — (2) Dingl. pol. J. **226**, 558; Chem. News **36**, 86. — (3) Ber. 1877, 842.

Harne beobachtet worden unter Verhältnissen, in denen von einer Stagnation des Darminhaltes nicht die Rede sein konnte. Bei zwei Hunden, welche einige Wochen vorher unter Auftreten von Phenol operirt worden waren, blieb die Phenolausscheidung bei erneuerter Darmunterbindung aus, als gleichzeitig cine Gallenfistel angelegt wurde. Salkowski hält es für möglich, dafs die Gallensäuren zur Phenolbildung beitragen, indem Er der Ansicht ist, dafs deren Molekül zum grofsen Theil der aromatischen Reihe angehört.

In einem Aufsatze über die *aromatischen Substanzen des Thierkörpers* bespricht E. Baumann (1) die im normalen Harne von Säugethieren vorkommenden *aromatischen Aetherschwefelsäuren*. Ihr reichliches Vorkommen im Harne nach Pflanzenkost ist durch diese bedingt, steht aber nicht in Beziehung zur Ausscheidung der Hippursäure. Die nahe liegende Vorstellung, dafs durch Fäulnifsprocesse im Darme aus der Pflanzennahrung Phenole oder aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen, die resorbirt werden und zur Bildung der gepaarten Schwefelsäuren dienen, hat durch entsprechend angestellte Versuche nicht bestätigt werden können. Bei der Fäulnifs von Eiweifs mit Pankreasferment tritt neben Indol Phenol auf u. z. in reichlicherer Menge, wenn das Fäulnifsgemenge etwas kohlensaures Ammon enthält. Aus 100 g frischem Pankreas und 100 g nassem Fibrin wurden in einem Versuche nach 6tägiger Fäulnifs 0,022 g Phenol erhalten. Durch Versuche wurde festgestellt, dafs das bei der Fäulnifs entstehende Phenol nicht etwa als ein Spaltungsproduct des Tyrosins zu betrachten sei, denn Pankreas mit Tyrosin versetzt gab bei der Fäulnifs nicht mehr Phenol, als für sich allein; dagegen wird Paraoxybenzoësäure bei der Fäulnifs mit Pankreas in Phenol und Kohlensäure gespalten. Die Phenolverbindungen im Harne sind nach Fleischnahrung, sowie das Indican aus Zersetzungsproducten von Eiweifs gebildet, sie sind aber keine so constanten Bestandtheile des Harnes, wie das Indican. Das

(1) Zeitschr. physiolog. Chem. 1, 60.

Indican ist kein Glucosid, es liefert bei seiner Zersetzung keinen Zucker, dagegen liefert es Schwefelsäure und eine in die Indigogruppe gehörige Verbindung. Durch Fütterungsversuche mit Indol und Untersuchung des Harnes zeigte es sich, dafs die Menge der gepaarten Schwefelsäuren zunimmt, wenn Indol eingeführt wird. Das Indol zeigt in seinem Verhalten im Organismus die gröfste Analogie mit dem Phenol; sowie nämlich dem Organismus einverleibtes Phenol zum Theile als Phenylschwefelsäure in den Harn gelangt, zum Theil als eine andere Verbindung, die bei der Spaltung wohl Phenol, aber keine Schwefelsäure liefert, so wird auch das Indol zum Theil als Indican (gepaarte Schwefelsäure), zum Theil als eine bei der Zerlegung Indigo, aber keine Schwefelsäure liefernde Verbindung ausgeschieden.

E. Baumann und E. Herter (1) haben die *Synthese von Aetherschwefelsäuren* und das darauf bezügliche *Verhalten einiger aromatischer Substanzen im Thierkörper* untersucht. Es wurden die zu prüfenden Körper dem Organismus in irgend einer Weise einverleibt und darauf aus dem Harne die entstandene gepaarte Verbindung rein abgeschieden und untersucht, oder es wurde auf deren Bildung geschlossen, wenn die Menge der im Harne enthaltenen Aetherschwefelsäure wesentlich vermehrt erschien. *Phenol, käufliches Kresol, Kresol aus Pferdeharn* und *Thymol* liefern die ihnen entsprechenden Aetherschwefelsäuren; auch die Dihydroxylbenzole und ihre Homologen bilden gepaarte Schwefelsäuren im Organismus. Untersucht wurden : *Brenzcatechin*, *Resorcin* und *Orcin*; das *Pyrogallol* liefert gleichfalls im Organismus eine Aetherschwefelsäure und wird zum Theil in dieser Form, zum Theil unverändert durch den Harn ausgeschieden. *Tribromphenol* liefert eine gepaarte Schwefelsäure, desgleichen *Orthonitrophenol*, dagegen konnte bei Anwendung von *Pikrinsäure* die Bildung einer Pikrinschwefelsäure nicht beobachtet werden. *Paramidophenol* wirkt giftig, nach

(1) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 244.

Eingabe desselben ist der Harn tief schwarz gefärbt und die gepaarten Schwefelsäuren sind erheblich vermehrt. *Paraphenolsulfosaures Kali* erscheint unverändert im Harne wieder. *Salicylsäure* wird durch den Harn zum Theil unverändert, zum Theil als Salicylursäure ausgeschieden; ob sie eine gepaarte Schwefelsäure im Organismus bildet, konnte durch die angestellten Versuche nicht entschieden werden. *Salicylamid* und *Salicylsäuremethyläther* liefern die ihnen entsprechenden gepaarten Schwefelsäuren, desgleichen gilt diefs für die *Oxybenzoësäure*; dagegen paart sich nur in einzelnen Fällen die *Paraoxybenzoësäure* im Thierkörper mit Schwefelsäure, wie die Oxybenzoësäure, in anderen Fällen, namentlich beim Menschen, erreicht man nach Eingabe derselben keine entschiedene Vermehrung der Aetherschwefelsäuren im Harn. Es wurde ferner constatirt, dafs die *Para-* und *Metaoxybenzoësäure* zum Theil in Verbindungen übergehen, welche der Hippursäure analog sind und dafs die Paraoxybenzoësäure zu einem ganz kleinen Theil im Darm unter Bildung von Phenol resp. Phenolschwefelsäure zerfällt. *Protocatechusäure* wurde zum Theil unverändert, zum Theil als gepaarte Schwefelsäure ausgeschieden, *Tannin* ging in Gallussäure über, eine Paarung mit Schwefelsäure fand nicht statt. Nach Einführung von *Salicin* wurde viel gepaarte Schwefelsäure ausgeschieden, wahrscheinlich findet eine Paarung der Schwefelsäure mit Saligenin statt. *Benzol* veranlafst die Bildung von Phenylschwefelsäure, *Toluol* verhält sich nicht analog dem Benzol, es giebt keine Spur von Kresolschwefelsäure, sondern nur Benzoësäure und Hippursäure. *Benzoësäure* ergab keine Vermehrung der Aetherschwefelsäuren, *Benzamid* nur eine so unbedeutende, dafs daraus kein bestimmter Schlufs zu ziehen war. *Anilin* tritt nach Beobachtungen von Schmiedeberg wahrscheinlich als *Amidophenolschwefelsäure* im Harne auf, *Dimethylanilin* verhält sich dem Anilin analog, *Paratoluidin* erzeugte keine Vermehrung der Aetherschwefelsäuren im Harne. *Nitrobenzol* und *Azobenzol* liefsen keine bestimmten Schlüsse zu. *Indol* geht in eine Aetherschwefelsäure, das *Indican*, über. *Naphtalin* verursacht vermehrte Ausscheidung der gepaarten

Schwefelsäuren; in welcher Verbindung das Naphtalin den Organismus verläfst, konnte nicht ermittelt werden, der Harn lieferte bei der Destillation mit Salzsäure kein Naphtol, sondern Naphtalin, es verhält sich also das Naphtalin nicht analog dem Benzol. Die Aetherschwefelsäurebildung aus Benzol, Indol, Anilin geht vielleicht so vor sich, dafs zuerst eine Oxydation ein Phenol erzeugt, worauf als secundärer Procefs die Aetherschwefelsäurebildung erfolgt; das Benzol könnte sich auch direct mit der Schwefelsäure paaren und erst bei der Spaltung unter Wasseraufnahme Phenol bilden.

E. Salkowski (1) hat über den *Vorgang der Harnstoffbildung im Thierkörper und den Einflufs der Ammoniaksalze auf denselben* Versuche an Kaninchen und Hunden angestellt. Aus denselben geht hervor, dafs im Körper der Kaninchen der Stickstoff eingeführter Ammoniaksalze zum gröfsten Theile in Harnstoff übergeht; die bei den Versuchen mit Hunden gewonnenen Resultate lassen sich zwar auch mit der Annahme vereinigen, dafs ein Bruchtheil des eingeführten Salmiaks in Harnstoff übergeht, aber sie beweisen dieselbe nicht. In Bezug auf die Art der Harnstoffbildung ist durch die Versuche eine definitive Entscheidung noch nicht gegeben, doch sprechen einige Versuche dafür, dafs das Ammoniak im Körper Cyansäure trifft, sich mit dieser verbindet und in Harnstoff übergeht.

G. Bunge und O. Schmiedeberg (2) haben Versuche an Thieren über die *Bildung der Hippursäure* angestellt. Sie gelangten zu folgenden Resultaten: Die Leber ist nicht der Ort, wenigstens nicht der ausschliefsliche Ort der Hippursäurebildung. Das zur Hippursäurebildung erforderliche Glycocoll wird nicht von der Leber geliefert. Im Organismus der Frösche ist auch die Niere nicht der ausschliefsliche Ort der Hippursäurebildung. Im Organismus der Hunde ist die Niere der Ort der Hippursäurebildung. Im Blute des Rindes läfst sich Hippur-

(1) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 1, 374. — (2) Arch. f. exper. Patholog. u. Pharmacolog. **6**, 233.

säure nicht nachweisen. Beim Durchleiten von Blut, in welchem Benzoësäure und Glycocoll gelöst sind, durch eine ausgeschnittene Niere wird Hippursäure gebildet. Beim Durchleiten von benzoësäurehaltigem Blute bildet die Niere Hippursäure, auch wenn kein Glycocoll dem Blute beigemischt wurde; die Menge der gebildeten Hippursäure ist aber weit geringer, als bei gleichzeitiger Zufuhr von Glycocoll; es scheint somit der Schlufs gerechtfertigt, dafs das dem Blute zugefügte Glycocoll sich in der Niere mit der Benzoësäure unter Wasseraustritt zu Hippursäure vereinigt hat. Die Nieren bewahren noch zweimal 24 Stunden nach der Lostrennung vom Organismus die Fähigkeit, Benzoësäure in Hippursäure umzuwandeln. Bei der Bildung der Hippursäure in der Niere spielen die Blutkörperchen eine wesentliche Rolle. A. Hoffmann (1) hat einige durch die Arbeit von Bunge und Schmiedeberg noch offen gelassene Fragen zu beantworten gesucht, die Ergebnisse Seiner Experimente sind folgende: Nach Einführen von Benzoësäure in den menschlichen Organismus tritt weder Benzoësäure noch Hippursäure im Schweifse auf. Leucin verbindet sich beim Durchleiten durch die Niere entweder gar nicht mit Benzoësäure, oder die dabei gebildete Säure zerlegt sich bei den Manipulationen, welche behufs ihrer Darstellung vorgenommen werden müssen; bezüglich der Bildung einer Alaninhippursäure unter Anwendung von Alanin war das Resultat unsicher. Beim Durchleiten von benzoësäure- und glycocollhaltigem Blute, dessen Sauerstoff durch Kohlenoxyd verdrängt ist, wird in der Niere keine Hippursäure gebildet; die ausgeschnittene Niere besitzt, nachdem 2 Stunden Kohlenoxydblut durch dieselbe geleitet wurde, noch die Fähigkeit, beim Durchleiten von sauerstoffhaltigem Blute aus Benzoësäure und Glycocoll Hippursäure zu bilden. Da die Hippursäurebildung nicht erfolgt, wenn die Niere durch Chinin vergiftet wurde, so ergiebt sich, dafs die Fähigkeit der Niere, aus

(1) Chem. Centr. 1877, 409.

Benzoësäure und Glycocoll Hippursäure zu bilden, eine Function der lebenden Niere ist.

C. O. Cech (1) hat durch Fütterungsversuche das *Verhalten des Taurins im Organismus der Vögel* zu ermitteln gesucht; bei Hühnern, denen täglich 1 bis 2 g Taurin mit dem Futter verabreicht wurde, schied sich ein Theil des Taurins unverändert aus, ein Theil bewirkte eine Vermehrung der Schwefelsäureausscheidung und eine geringe Steigerung der Harnsäureausscheidung. Als Hühnern Harnstoff verfüttert wurde, schied sich nur ein kleiner Theil desselben wieder aus, die Hauptmasse wurde im Organismus verändert.

Baron von Longo (2) hat durch Versuche festgestellt, dafs *Asparagin*, *Asparaginsäure* und *Bernsteinsäure*, wenn dieselben selbst in beträchtlichen Quantitäten eingenommen werden, im Organismus vollkommen zerlegt werden und daher im Harne nicht erscheinen.

C. Binz (3) theilt die Resultate von Versuchen mit, welche H. Heubach und A. Schmidt über die *Ausscheidung des Weingeistes* durch Nieren und Lungen vorgenommen haben. Nach diesen Versuchen wird bei Fiebernden von dem aufgenommenen Weingeist in der Regel nur eine sehr geringe Menge durch den Harn ausgeschieden, ferner wird von durchschnittlich 50 cc aufgenommenen absoluten Alkohols in der Zeit von 10 Minuten bis zu 5 Stunden nach der Aufnahme kein erkennbarer Bruchtheil durch die Lungen eliminirt.

H. Meyer und M. Jaffe (4) haben beobachtet, dafs bei Hühnern, denen *Harnstoff* im Futter verabfolgt wird, eine bedeutende Steigerung in der Ausscheidung der *Harnsäure* und eine geringe Steigerung in der Ammoniakausscheidung erfolgt. Wenn man nicht annimmt, dafs der Harnstoff im Organismus der Vögel einen bedeutenden Eiweifszerfall durch Anregung vermehrten Stoffwechsels veranlafst, so wird man zu der An-

(1) Ber. 1877, 1461. — (2) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 213. — (3) Arch. exper. Patholog. u. Pharmacolog. **6**, 287. — (4) Ber. 1877, 1930.

sicht gelangen, dafs der eingeführte Harnstoff, von dem nur sehr wenig unverändert und als Ammoniak ausgeschieden wurde, zur Bildung von Harnsäure gedient hat.

M. Jaffe(1) hat das *Verhalten der Benzoësäure im Organismus der Vögel* untersucht. Shepard hatte gefunden, dafs keine Hippursäure gebildet wird, dafs dagegen zwei Substanzen von der Zusammensetzung $C_7H_{14}O$ und C_7H_9NO auftreten. Jaffe fand gleichfalls keine Hippursäure, dagegen eine andere stickstoffhaltige Säure, die Er *Ornithursäure* nennt und noch ein zweites bisher nicht näher untersuchtes Benzoësäurederivat. Die Darstellung der Ornithursäure geschieht folgendermafsen. Die frischen Excremente der mit Benzoësäure gefütterten Hühner werden mit Weingeist ausgekocht, das Filtrat verdampft, der Abdampfrückstand wieder mit absolutem Alkohol gelöst, die filtrirte Lösung verdunstet. Der nun bleibende Rückstand wird mit wenig Wasser versetzt, mit Aether ausgeschüttelt, es gehen Fett, Benzoësäure und Ornithursäure (weil sie noch unrein) in den Aether; nach Abgiefsen der ätherischen Lösung wird der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Aus den vereinigten ätherischen Lösungen scheidet sich beim Stehen an einem kühlen Orte nur wenig gefärbte Ornithursäure aus. Die im Aether unlöslich gebliebene dunkle schmierige Masse stellt man zum Krystallisiren; die krystallinisch erstarrte Masse wird abgesaugt, das am Filter gebliebene mit Wasser gewaschen, in heifsem Wasser und Ammoniak gelöst, mit Kalkmilch gekocht, das stark gefärbte Filtrat wird vorsichtig mit kleinen Mengen von übermangansaurem Kalium entfärbt und aus dem klaren fast farblosen Filtrate durch Salzsäure die Ornithursäure abgeschieden. Die vereinigten Producte werden zur weiteren Reinigung wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ornithursäure krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln ohne Krystallwasser, sie schmilzt bei 182°, löst sich schwer in Wasser, fast gar nicht in Aether, leichter in

(1) Ber. 1877, 1925.

Essigäther, am leichtesten in heifsem Alkohol. Bei stärkerem Erhitzen tritt Bittermandelgeruch und ein wolliges Sublimat auf. Die Ornithursäure röthet Lackmus, giebt mit den Alkalien und alkalischen Erden lösliche, mit den Oxyden der schweren Metalle unlösliche Salze. Die Analysen führten zu der Formel $C_{19}H_{20}N_2O_4$. Beim Kochen mit Salzsäure liefert die Ornithursäure Benzoësäure u. z. zwei Moleküle auf die durch die Formel ausgedrückte Menge und eine Base, welche mit Säuren gut krystallisirte Salze liefert, im freien Zustande bisher noch nicht ganz rein erhalten wurde. Mit Salzsäure wurden zwei Verbindungen der Base erhalten u. z. $C_5H_{12}N_2O_2$, $1^1/_2$ HCl und $C_5H_{12}N_2O_2$, HCl; mit Oxalsäure eine, der wahrscheinlich die Formel $3(C_5H_{12}N_2O_2)$, $2\,C_2O_4H_2$ zukommt. Bezüglich der Constitution der Base vermuthet Jaffe, dafs dieselbe in die Reihe der Amidosäuren gehört und eine *Diamidovaleriansäure* repräsentirt. Die Ornithursäure zeigt eine der Hippursäure analoge Zusammensetzung, sie entsteht, indem 2 Mol. Benzoësäure und 1 Mol. der Base $C_5H_{12}N_2O_2$ sich unter Austritt von 2 Mol. Wasser vereinigen.

W. Drosdoff (1) studirte die *Resorption von Pepton, Rohrzucker und Indigschwefelsäure* vom Darme aus und suchte diese Körper im Blute der Vena portae nachzuweisen. Die Ergebnisse der angestellten Fütterungsversuche lassen sich, wie folgt, zusammenfassen. Im Blute der Vena portae ist unverändertes Pepton während der Verdauung nachzuweisen, wenn auch oftmals nur in Spuren. Sofort nach dem Ablassen aus der Pfortader enthält das Blut derselben mehr Pepton, als wenn es vor dem Zufügen von Alkohol einige Zeit gestanden hat, das Pepton scheint also vom Blute selbst allmählich chemisch umgewandelt zu werden. Der gröfste Theil des Rohrzuckers wird unverändert vom Blute der Vena portae resorbirt, da er sich dort in bedeutender Menge befindet. Der Rohrzucker geht wahrscheinlich unter dem Einflusse von Ferment allmählich in

(1) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 216.

Trauben- und Fruchtzucker über und auch diese verschwinden bald, offenbar durch Fermentwirkungen. Es läfst sich aber keine Regel bezüglich der Schnelligkeit der Veränderungen des Rohrzuckers, sowie des Trauben- und Fruchtzuckers aufstellen. Indigcarmin wird vom Blute der Vena portae resorbirt. Die Quantität des im Blute der Vena portae enthaltenen Indigcarmins ist natürlich zu gleicher Zeit viel kleiner, als im Darmkanal, aber auch viel kleiner als im Urin. Indigcarmin dringt vom Darmkanal aus wahrscheinlich in alle Gewebe ein, wird aber, da diese alkalisch reagiren, nicht fest gehalten; nach dem Tode wird sich dieses bei vielen ändern. Durch die Ergebnisse dieser Versuche gewinnt die Voraussetzung an Wahrscheinlichkeit, dafs alle leicht löslichen und nicht sehr leicht veränderlichen Substanzen ohne weiteres durch die Epithelien des Darmtractus dem Darminhalt entnommen, an das Blut der Darmcapillaren übergeben werden und somit alsbald zur Leber gelangen.

Cl. Bernard (1) hat neue Experimentalstudien über die *glycogene Function der Leber* veröffentlicht. Die aus denselben gezogenen Schlüsse lauten : 1) Die glycogene Function ist eine physiologische Eigenschaft der Leber. 2) Diese Eigenschaft existirt während des Lebens und eine gewisse Zeit nach dem Tode, wie alle Eigenschaften, welche das Resultat einer vorausgehenden Ernährung sind. 3) Die glycogene Eigenschaft stellt sich uns so dar, wie alle anderen Eigenschaften der Gewebe des lebenden Organismus, unter gleichen physiologischen und physikalisch-chemischen Bedingungen. Daraus geht hervor, dafs die postmortale glycogene Function entspricht der postmortalen Verdauung, Secretion, Muskelcontraction u. s. w. bei einem vor kurzem verstorbenen Thiere.

Derselbe (2) veröffentlicht einen Aufsatz über *Zuckerbildung in der Leber*. Er bespricht darin die bekannten Me-

(1) Compt. rend. 84, 1201; Ann. phys. chim. [5] 11, 256. — (2) Compt. rend. 85, 519; Ann. chim. phys. [5] 12, 397.

thoden der Darstellung des Glycogens und des diastatischen Fermentes aus der Leber und weist schliefslich auf die Analogie der Zuckerbildung im Thier- und Pflanzenorganismus hin.

P. Spiro (1) hat Beiträge zur *Physiologie der Milchsäure* geliefert. Aus den von Ihm angestellten Versuchen geht hervor, dafs das eben aus der Ader gelassene Blut allein für sich nicht die Fähigkeit besitzt, Milchsäure zu zersetzen, ferner dafs nach angestrengter Muskelthätigkeit im Blute Fleischmilchsäure in nicht unbeträchtlicher Menge zu finden ist. Auch im Harne des Menschen wurde nach angestrengter Muskelthätigkeit eine Säure gefunden, die wahrscheinlich Fleischmilchsäure ist.

E. Külz (2) beantwortet die Frage, ob in der schweren Form des *Diabetes* die Zuckerausfuhr durch vermehrte Zufuhr von Albuminaten gesteigert werden könne, nach einem zu diesem Zwecke beobachteten Falle dahin, dafs durch vermehrte Zufuhr von Caseïn vermehrte Zuckerausfuhr bedingt werde.

A. Bókay (3) hat Versuche über die *Verdaulichkeit* von *Nucleïn und Lecithin* angestellt, aus denen hervorgeht, dafs 1) das Nucleïn durch keines der Verdauungsfermente angegriffen wird und dafs es wahrscheinlich als ein constanter Bestandtheil der Fäcalmaterien zu betrachten ist, da die meisten Nahrungsmittel Nucleïn enthalten; dafs 2) das Lecithin durch das fettzerlegende Ferment des Pankreas oder Fäulnifsferment im Darme in Glycerinphosphorsäure, Neurin und fette Säure gespalten wird; diese Zersetzungsproducte werden wenigstens theilweise (wahrscheinlich in Form von Salzen) durch den Darmkanal resorbirt, denn nach lecithinreicher Nahrung steigt die Phosphorsäureausscheidung im Urin; in den Fäcalstoffen sind aber nicht die mindesten Spuren des Lecithins oder der Glycerinphosphorsäure zu finden.

Th. H. Mac Gillavry (4) hat aus dem *Processus vermiformis* des Kaninchens ein *Ferment* mit Glycerin extrahirt, wel-

(1) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 111. — (2) Arch. exper. Patholog. u. Pharmacolog. **6**, 140. — (3) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 157. — (4) Arch. néerland. **11**, 394.

ches die Fähigkeit besitzt, *Cellulose zu verdauen*, d. h. in einen Körper zu verwandeln, der sich gegen alkalische Kupferoxydlösung wie Traubenzucker verhält.

Schiff (1) hat über die *Pepsinbildung vor und nach dem Tode* Versuche angestellt; Er erklärt die letztere so, dafs aus einer im Magen enthaltenen Substanz (Propepsin) in saurer Flüssigkeit durch postmortale Zersetzung sich successive Pepsin. bildet.

R. Maly (2) hat Untersuchungen über die *Säurebildung im thierischen Organismus* ausgeführt. Zur Erklärung der Thatsache, dafs aus alkalischem Blute saurer Harn abgesondert wird, benutzt Er folgende Momente : 1) Das Blutserum enthält trotz seiner alkalischen Reaction saure Salze, z. B. saures Natriumphosphat. 2) Die im Blute vorhandenen alkalisch reagirenden Substanzen, das Dinatriumphosphat und das Natriumdicarbonat, sind theoretisch saure Körper, sie vermögen noch Basen zu binden und aus Salzen Säure frei zu machen. 3) Im Blute wachsen fortwährend durch die Oxydationsprocesse Säuren zu, so Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure u. s. w. 4) Die Vertheilung und gegenseitige Bindung von Säuren und Basen im Blute ist höchst complicirt, das Eiweifs spielt dabei wegen der Existenz von Alkalialbuminat gewifs auch eine Rolle; die freie Kohlensäure wird bei der Einwirkung auf das im Blute gelöste Salzgemisch von jeder Säure etwas frei machen. Es werden im Blutserum die mannigfachsten neutralen und wegen des Vorwaltens freier Kohlensäure die mannigfachsten sauren Körper vorkommen, gleichzeitig und neben einander; theoretisch alkalische Substanzen existiren darin nicht. 5) Säuren und saure Salze haben ein gröfseres Diffusionsvermögen als neutrale Substanzen; aus einem Gemische beider werden daher vorwiegend die ersteren abdiffundiren und die Differenz zwischen beiden im Diffusat wird gegenüber der Mutterflüssigkeit um so gröfser

(1) N. Arch. ph. nat. **58**, 76. — (2) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 174; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **76**, 21.

sein, je vollkommener die Diffusionsvorrichtung ist. Der Schweifsdrüsenknäuel mit seinem ihn umspinnenden korbartigen Capillarnetz, oder gar eine Filtrirvorrichtung, wie die Niere, wird noch dialytische Scheidungen aus Flüssigkeiten, wie Blut, bewerkstelligen können, aus denen wir mit unseren rohen Dialysirvorrichtungen keine Säure mehr abtrennen können. Die Entstehung der freien Salzsäure läfst sich in folgender Weise erklären. Die freie Kohlensäure macht aus dem Dinatriumphosphat in verdünnter Lösung Mononatriumphosphat und dieses kann bei der Einwirkung von Chlorcalcium (dessen Existenz im Blute ganz gut angenommen werden kann) freie Salzsäure abscheiden; da aber die Salzsäure bezüglich der Diffusibilität unter allen darauf geprüften Säuren obenan steht, so ist das Auftreten von freier und als solcher nachweisbarer Salzsäure, wie im Magensecret, nur mehr auf einen Diffusionsvorgang zurückzuführen. Maly hat durch Versuche ermittelt, dafs freie Salzsäure entsteht und nachgewiesen werden kann bei der Einwirkung von Mononatriumphosphat auf Kochsalz oder Chlorcalcium, sowie bei der Einwirkung von Dinatriumphosphat auf Chlorcalcium. Qualitativ wurde die freie Salzsäure mittelst Methylanilinviolett nachgewiesen, in einzelnen Fällen wurden Diffusionsversuche vorgenommen und die Menge der freien Säure quantitativ ermittelt. Aus Chlormagnesium vermag das Dinatriumphosphat nicht freie Salzsäure abzuscheiden.

D. Szabó (1) hat Beiträge zur Kenntnifs der *freien Säure des menschlichen Magensaftes* veröffentlicht. In älteren Arbeiten über diese Frage wurde häufig aus vergleichenden Parallelreactionen mit Magensaft einerseits und mit Salzsäure oder Milchsäure anderseits auf die Qualität der Magensaftsäure geschlossen, dabei wurde die Gegenwart des Peptons im Magensafte nicht berücksichtigt. Szabó hat zunächst Versuche darüber angestellt, ob die Reactionen der Milchsäure und Salzsäure durch die Gegenwart von Pepton nicht beeinträchtigt werden.

(1) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 140.

Er fand zunächst, dafs die invertirende Wirkung auf Rohrzucker sowohl bei der Salzsäure, als bei der Milchsäure, als auch beim Magensaft durch die Gegenwart von Pepton behindert wird; ferner ergab sich, dafs der Magensaft bezüglich der Intensität dieser Wirkung der Salzsäure näher steht, als der Milchsäure und dafs seine Wirkung das Resultat eines Gemisches von Salzsäure und Milchsäure sein dürfte. Bei der Umwandlung des Amylums durch Salzsäure in Traubenzucker und Dextrin wirkt das Pepton hindernd; der Magensaft verhielt sich bei dieser Reaction wie verdünnte Salzsäure, während die Wirkung der Milchsäure viel geringer war; es enthielt also der verwendete Magensaft freie Salzsäure. Um die Qualität der freien Säuren des menschlichen Magensaftes zu untersuchen, wurde Patienten, die mit Magenkrankheiten behaftet waren, Magensaft mit der Oesophagussonde entnommen und dessen Wirkung auf ein Gemenge von Jodkalium, jodsaurem Kalium und Stärke, dann auf phenylschwefelsaures Kalium in der Siedehitze und endlich nach Reoch auf eine Mischung von Rhodanammonium und weinsaurem Natriumeisenoxyd geprüft. Reoch fand, dafs die Eisenoxydsalze einiger organischer Säuren, wie Citronensäure und Weinsäure, die charakteristische Rothfärbung mit Rhodanverbindungen so lange nicht geben, bis nicht einige Tropfen auch sehr verdünnter Salzsäure zugesetzt sind; Milchsäure soll diese Eigenschaft nicht besitzen. Die gröfsere Anzahl der untersuchten menschlichen Magensäfte verdaute Fibrin sehr gut, gab beim Destilliren mit phenylschwefelsaurem Kalium Phenol, färbte Amylum blau bei Gegenwart von Kaliumjodid und -jodat und zeigte die Reoch'sche Reaction. Aus einem schlecht verdauenden Magensaft gelang es, mikroskopische Krystalle wahrscheinlich von milchsaurem Zink darzustellen. Der Magensaft enthält, so schliefst Szabó, Milchsäure und Salzsäure; es giebt Fälle, die vielleicht dem dyspeptischen Zustande entsprechen, wo der Magensaft nur Milchsäure und keine Salzsäure enthält. Die Gegenwart von Salzsäure schliefst die Anwesenheit von Milchsäure nicht aus, es giebt dagegen Fälle, wo Salzsäure die alleinige freie Säure des Magensaftes bildet.

Wenn man per analogiam schliefsen darf, so kann man annehmen, dafs auch bei Hunden Salzsäure und Milchsäure zugleich oder nur eine der beiden vorhanden sein können; die verschiedenen Befunde, welche die Literatur aufweist, wären demnach nicht gegen, sondern neben einander zu stellen.

Ch. Richet (1) hat den *Magensaft* eines jungen Mannes untersucht, dem wegen Undurchgängigkeit der Speiseröhre eine Magenfistel angelegt worden war. Stärke, Fett, Fleisch bleiben 3 bis 4 Stunden im Magen, Milch 1,5 bis 2 Stunden, Wasser und Alkohol nur etwa 40 Minuten. In den ersten 3 Stunden der Verdauung ist das Volumen der Speisen in der Regel unverändert, dann tritt die Masse während einer Viertelstunde vollständig durch die Magenpforte aus. Da der Hunger erst ungefähr 6 Stunden nach der Mahlzeit eintritt, so kann derselbe nicht als Folge der Leere des Magens angesehen werden. Der speichelfreie Magensaft ist farblos, fadenziehend, fast geruchlos, sein mittlerer Säuregehalt entspricht 1,7 g Chlorwasserstoff für 1000 g, er ist niemals geringer, als 0,5 g und niemals höher, als 3,2 g. Die im Magen befindliche Flüssigkeitsmenge scheint ohne Einflufs auf die Säuerung zu sein; Wein und Spiritus steigern dieselbe, Zucker vermindert sie. Werden saure oder alkalische Flüssigkeiten eingespritzt, so hat der Mageninhalt doch nach 1 Stunde wieder den mittleren Säuregehalt; gegen Ende der Verdauung ist er meist etwas höher, als sonst.

Untersuchungen über die *freien Säuren des Magensaftes* haben Ch. Richet (2) zu folgenden Schlüssen veranlafst: 1) Durch Schütteln des Magensaftes mit Aether und Bestimmen der Säuremengen beider Flüssigkeiten erfährt man annähernd das Verhältnifs der Quantitäten organischer Säure (Milchsäure u. s. w.) zu denen der in Aether unlöslichen (Mineral-) Säuren. 2) Reiner Magensaft enthält fast nur Mineralsäure; bei längerem Stehen tritt Gährung ein und dadurch Vermehrung der organi-

(1) Dingl. pol. J. **224**, 655; Compt. rend. **84**, 450. — (2) Compt. rend. **84**, 1514.

schen Säure. 3) Werden Nahrungsmittel mit dem Magensaft aufserhalb des Organismus gemischt, so wird der Säuregehalt in Folge der künstlichen Verdauung um 20, 50, selbst 70 Proc. vermehrt. 4) Der mit Nahrungsmitteln gemischte Magensaft enthält immer organische Säuren, aber die Mineralsäure dominirt, so lange nicht Fäulnifs eingetreten ist. 5) Das Ferment, welches die Nahrungsmittel sauer macht, scheint zum Theile von den festen Stoffen zurückgehalten zu werden, zum Theil in Lösung zu gehen. — Versuche, welche Richet (1) angestellt hat, um die Natur der organischen Säure des Magensaftes zu ermitteln, haben ergeben, dafs deren Hauptmenge aus Fleischmilchsäure besteht.

H. Ritthausen (2) schlägt eine neue *Methode zur Analyse der Milch* vor. Danach wird die auf das Zwanzigfache verdünnte Milch mit einer Lösung von Kupfervitriol und der entsprechenden Menge Kali- oder Natronlauge gefällt, der Niederschlag, welcher den ganzen Gehalt an Eiweifskörpern und alles Fett enthält, auf einem gewogenen Filter gesammelt, das Filtrat zur Bestimmung des Milchzuckers nach der Fehling'schen Methode verwendet. Aus dem Kupferniederschlag wird das Fett mit Aether extrahirt und bestimmt, der zuletzt mit Alkohol gewaschene Kupferniederschlag wird sodann getrocknet, gewogen und geglüht; das was beim Glühen fortgeht, wird als Proteïnsubstanz in Rechnung gezogen. Ritthausen hat in der Milch eine sehr geringe Menge eines *Kohlenhydrats* gefunden, das vom Milchzucker verschieden ist, mit dem Dextrin dagegen einige Aehnlichkeit besitzt.

Setschenow (3) theilt über die *Absorption der Kohlensäure durch das Blut* nach vergleichenden Studien der Kohlensäureabsorption durch die einzelnen Bestandtheile des Kalbs-, Schafs-, Pferde- und Hundeblutes Folgendes mit: 1) Die Lösungscoëfficienten des *Blutserums* stehen denen des Wassers sehr nahe.

(1) Compt. rend. **85**, 155. — (2) J. pr. Chem. [2] **15**, 329; **16**, 314. — (3) Ber. 1877, 972.

In dieser Beziehung könnte das Serum als eine schwache wässerige Lösung von Na_2CO_3 oder Na_2HPO_4 oder von beiden betrachtet werden. Hinsichtlich der chemischen Absorptionserscheinungen unterscheidet sich jedoch das Serum scharf von solchen Lösungen, besonders von Natriumcarbonatlösung, da die vom Serum chemisch gebundenen Kohlensäuremengen in einer deutlich wahrnehmbaren Abhängigkeit von Druck und Temperatur stehen. Versuche, welche zur Aufklärung dieser Eigenthümlichkeit und zur Entscheidung der Frage unternommen wurden, welchen Einfluſs das Kochen, Dialysiren und Ansäuern des Serums auf die Veränderlichkeit chemischer Absorption ausübt, sowie die schon längst nachgewiesene Fähigkeit der Eiweiſsstoffe, im Vacuum Natriumcarbonat zu zersetzen, führen zu der Annahme, daſs die von Kohlensäure zersetzbaren Alkalien des Serums in demselben als Albuminate, deren Eiweiſsstoff aller Wahrscheinlichkeit nach Paraglobulin ist, enthalten sind. 2) Die Erscheinungen der Kohlensäureabsorption sind in ihren Hauptzügen dieselben, ob man mit einem möglichst concentrirten Absatze der Blutkörperchen, der beinahe kein Serum einschlieſst, z. B. aus Pferdeblut, ohne vorhergehende Zerstörung der Zellen durch Kälte operirt, oder ob man dieselben in diesem Absatze vorläufig auflöst, oder den Absatz bis zum Ausscheiden des krystallinischen Hämoglobins abkühlt, oder endlich gereinigtes Hämoglobin nimmt. In allen diesen Fällen ergiebt sich, daſs den aus den experimentellen Daten berechneten Lösungsgröſsen Coëfficienten entsprechen, welche die des Wassers bedeutend überragen, daſs ferner die Mengen der chemisch absorbirten Kohlensäure viel mehr von Temperatur und Druck abhängig sind, als beim Serum und daſs endlich die Schwankungen der Temperatur und des Druckes auf die Mengen der gelösten und chemisch gebundenen Kohlensäure umgekehrt einwirken. So zeigt es sich, daſs bei der Bluttemperatur (37° bis 37,5°) die Absorption zwischen 500 bis 600 mm Druck beinahe dem Dalton'schen Gesetze folgt. Welche auch die Natur der Substanzen sein möge, die durch Kohlensäure zersetzt werden, das steht auſser Zweifel, daſs diese Substanzen

unter sonst gleichen Bedingungen schwerer zersetzbar sind, als die Albuminate des Serums und zwar um so weniger leicht, je höher die Temperatur und je geringer der Druck der Kohlensäure ist. Obgleich noch nicht gewifs entschieden werden kann, ob die durch Kohlensäure zersetzbare Substanz des normalen Blutkörperchens ein alkalisches Albuminat des Hämoglobins oder Hämoglobin selbst ist, so liegt in Folge der schon früher erwiesenen Zersetzbarkeit des Blutfarbstoffs durch Kohlensäure, so lange der Farbstoff noch in den Blutzellen enthalten ist, kein Grund vor, daran zu zweifeln, dafs die zersetzende Wirkung der Kohlensäure nicht nur auf die Verbindung des Hämoglobins mit Alkali, sondern auf das Hämoglobin selbst sich erstreckt, selbst wenn alles Hämoglobin mit Alkalien verbunden ist. Nach diesen Ergebnissen konnte die Vertheilung der Kohlensäure wie überhaupt so auch für den Fall der normalen Sättigung des Blutes mit Kohlensäure in den Capillargefäfsen leicht ermittelt werden. Es hat sich nun erwiesen, dafs in allen Fällen Kohlensäure sowohl im Serum, als auch in den Blutkörperchen in gelöster und in chemisch gebundener Form enthalten ist und dafs der normalen Sättigung des Blutes mit Kohlensäure in den Capillaren der Fall der Absorption bei 37° bis 37,5° und 50 mm Druck entspricht. Unter diesen Verhältnissen ist in den Blutzellen gewifs $^1/_6$ des gesammten Kohlensäuregehaltes des Blutes enthalten und da diese Menge einerseits ausreicht, um die in der Lunge angeathmete Kohlensäure zu ersetzen und da von der anderen Seite dieser Theil Kohlensäure auf Grund der angeführten Experimente als aufgelöster, d. h. leicht diffundirbarer betrachtet werden kann, so ergiebt es sich, dafs die Hauptmasse der ausgeathmeten Kohlensäure aus den Blutzellen entnommen wird. Diese Schlufsfolgerung giebt leicht über zwei sehr wichtige Thatsachen aus dem Respirationsgebiete Aufschlufs. Sie erklärt nämlich den leichteren Austritt von Kohlensäure in die Sauerstoffatmosphäre, als in eine Atmosphäre gegen das Hämoglobin indifferenter Gase oder in einen luftleeren Raum und die Schwächung der chemischen Verbindung des Hämoglobins mit Sauerstoff in den Capillargefäfsen.

L. Fredericq (1) hat vergleichende Untersuchungen über den *Kohlensäuregehalt des Blutes und des Blutserums* (vom Pferde) ausgeführt. Die rothen Blutkörperchen des venösen Blutes vermögen eine beträchtliche Quantität Kohlensäure zu absorbiren, immerhin aber weniger als ein gleiches Volumen Serum. 100 ccm Blut lieferten durch Auspumpen um 6 bis 10 ccm Kohlensäure weniger, als 100 ccm Serum. Unter der Voraussetzung, daſs das Pferdeblut 30 Proc. feuchter Blutkörperchen enthält, würde deren procentischer Kohlensäuregehalt ungefähr die Hälfte von dem des Serums betragen. Wenn man durch Einleiten von Kohlensäuregas den Kohlensäuregehalt des Blutes vermehrt, so scheint sich die hinzugefügte Kohlensäuremenge auf Serum und Blutkörperchen gleichförmig zu vertheilen, denn die Differenz in dem Kohlensäuregehalt der beiden bleibt dieselbe. Vor dem Auspumpen muſs man, um alle Kohlensäure auszutreiben, dem Serum eine Säure, am besten verdünnte Phosphorsäure zusetzen. Die Resultate der Analysen des Serums von Mathieu und Urbain (2) hält Fredericq für unrichtig, weil Sie den letzteren Umstand nicht berücksichtigten.

E. Mathieu und V. Urbain (3) wenden gegen die Angaben von Fredericq ein, daſs durch das Schlagen des Blutes beim Defibriniren die Blutkörperchen unter Sauerstoffaufnahme an das Serum Kohlensäure abgeben. Die Resultate der Kohlensäurebestimmungen von Fredericq weichen von Ihren deshalb bedeutend ab, weil Fredericq Phosphorsäure vor dem Auspumpen zusetzte und dadurch die Carbonate zerlegte, was Sie für unstatthaft halten. Defibrinirtes Pferdeblut und Serum mit Kohlensäure gesättigt, dann ausgepumpt, hierauf nach Zusatz von Phosphorsäure nochmals ausgepumpt ergaben folgende Resultate :

	CO_2 durch Auspumpen	CO_2 durch Phosphorsäure	CO_2 gesammte
Blut	233,52	6,05	240,02 ccm
Serum	107,06	21,17	128,23 „

(1) Compt. rend. 84, 661. — (2) JB. f. 1876, 925. — (3) Compt. rend. 84, 1305.

Die Beziehungen der Kohlensäure zu Blut und Serum wurden noch folgendermafsen ermittelt. Defibrinirtes Blut und Serum wurden durch Einleiten von Wasserstoff von der Kohlensäure befreit, hierauf mit einer in einem graduirten Rohre über Quecksilber abgesperrten Kohlensäuremenge geschüttelt; es wurden aufgenommen :

	CO_2
Von 100 ccm Blut	220 ccm
„ „ „ Serum	114 „

Weiter wurde ermittelt, dafs die Absorptionsfähigkeit des Blutes durch Zusatz einiger Tropfen Aether wächst, durch Zusatz einiger Tropfen Alaunlösung vermindert wird und dafs die Absorptionsfähigkeit des Wassers für Kohlensäure zunimmt, wenn man in demselben Hämoglobin auflöst.

L. Fredericq (1) bemerkt dagegen, dafs Er, um vergleichbare Zahlen für den *Kohlensäuregehalt* des *Blutes* und des *Serums* zu erhalten, dem Serum vor dem Auspumpen Phosphorsäure zur Zerlegung der Carbonate zusetzen mufste, da die Blutkörperchen, wie seit lange bekannt, in ähnlicher Weise auf die Carbonate zerlegend einwirken, wie eine Säure. Fredericq hat aus dem Serum dieselben Kohlensäuremengen durch Zusatz einer Säure erhalten, wie durch Zusatz von frisch entgastem Blutkörperchenbrei. Auf die übrigen Einwendungen von Mathieu und Urbain geht Er nicht ein, da Er Seine Angaben ausdrücklich für coagulirtes Blut gemacht hat.

L. Malassez (2) hat Untersuchungen über den *Gehalt der Blutkörperchen an Hämoglobin* angestellt. Er findet denselben, indem Er auf colorimetrischem Wege den Hämoglobingehalt eines cmm Blut ermittelt und diesen durch die Zahl der darin enthaltenen Blutkörperchen dividirt. Bei gesunden kräftigen Einwohnern von Paris fand Er 27,7 bis 31,9 $\mu\mu$gr (3) Hämoglobin in einem Blutkörperchen. Die Unterschiede bei verschie-

(1) Compt. rend. **85**, 79. — (2) Compt. rend. **85**, 348. — (3) $\mu\mu$gr bedeutet den millionsten Theil eines millionstel Grammes.

denen Individuen sind sehr gering. Bei einem gesunden Individuum kann sich die Zahl der Blutkörperchen bedeutend ändern, aber der Gehalt des einzelnen an Hämoglobin ändert sich nur unbedeutend. Krankhafte Zustände wirken auf den Hämoglobingehalt bedeutend ein; in verschiedenen Fällen von Anämie wurde bei selbst normaler Zahl der Blutkörperchen ihr Hämoglobingehalt zu 10 bis 25 $\mu\mu$gr gefunden; die Eisentherapie scheint Zahl und Hämoglobingehalt der Blutkörperchen zu vermehren. Das Blut der Vögel enthält weniger Blutkörperchen, als das der Säugethiere, aber sie sind hämoglobinreicher, so dafs ein gegebenes Volumen Vogelblut mehr Hämoglobin enthalten kann, als dasselbe Volumen Säugethierblut. Das Blut der Fische, Reptilien und Batrachier enthält auch dem Säugethierblute gegenüber minder zahlreiche, aber hämoglobinreichere Blutkörperchen, doch sind diese drei Blutarten hämoglobinärmer, als das Säugethierblut und das Vogelblut. Uebrigens existiren hier auch viele Ausnahmen. In manchen Fällen beruht die Differenz in dem Hämoglobingehalte verschiedener Blutkörperchen auf dem verschiedenen Volumen, in anderen Fällen dagegen ist eine verschiedene Zusammensetzung der Blutkörperchenmasse anzunehmen. Bei Chlorotischen enthalten die Blutkörperchen bedeutend weniger Hämoglobin, als die normalen, obgleich ihr Volumen bedeutend gröfser ist als das der letzteren.

W. Drosdorff (1) hat vergleichende Analysen des *Blutes der Vena portae* und der *Venae hepaticae* ausgeführt. Das Blut wurde Hunden entnommen, die 3 bis 4 Stunden vor dem Auslassen des Blutes mit Fleisch, Brod und Milch gefüttert waren. Die für 100 Thl. Blut in vier Versuchen erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt :

(1) Zeitschr. physiolog. Chem. 1, 233.

Bestandtheile	Pfortaderblut 1	2	3	4	Lebervenenblut 1	2	3	4
Wasser	75,6641	77,6148	78,1519	72,580	77,3595	77,9214	79,1486	74,339
Feste Stoffe	24,3359	22,3852	21,8481	27,420	22,6405	22,0786	20,8514	25,661
Hämoglobin	14,0590	12,1395	11,0478		14,3259	12,2670	11,7017	
Albuminstoffe	8,8145	8,6432	8,8982		6,4934	8,6599	7,2235	
Cholesterin	0,0976	0,1526	0,0787	0,259	0,4501	0,3324	0,3051	0,273
Lecithin	0,0867	0,0740	0,0854	0,245	0,3449	0,1613	0,1695	0,290
Fette	0,3277	0,4892	0,6236	0,575	0,0555	0,0743	0,1117	0,097
Alkoholextr.	0,0289	0,0671	0,1909	0,127	0,0286	0,0643	0,0698	0,136
Wasserextract	0,3545	0,2918	0,4399	0,505	0,3559	0,3413	0,7698	0,568
Lösl. Salze	0,4921	0,4416	0,4701	0,538	0,4818	0,3821	0,4321	0,507
Unlösl. Salze	0,0787	0,0867	0,0682		0,1041	0,0744	0,0682	
Bestandth. d. lösl. Salze :								
K	0,0432	0,0264	0,0837		0,0488	0,0279	0,0507	
Na	0,1259	0,1550	0,1063		0,1347	0,1312	0,1254	
Cl	0,1751	0,1912	0,1798		0,2004	0.1702	0,1912	
CO_3	0,0272	0,0244	0,0228		0,0314	0,0205	0,0196	
PO_4	0,0331	0,0329	0,0321		0,0260	0,0226	0,0249	
SO_4	0,0072	0,0051	0,0181		0,0050	0,0053	0,0102.	

A. Jarisch (1) fand als Mittelwerthe für die Zusammensetzung verschiedener *Blutaschen* folgende Zahlen :

	Mensch Normal	Mensch Pneumonie	Pferd	Rind	Hund Normal	Hund Fiebernd	
Phosphorsäure	8,61	8,82	8,38	4,98	12,74	12,73	Proc.
Schwefelsäure	11,44	7,11	6,81	6,17	4,18	3,76	"
Chlor . . .	28,63	30,74	28,68	35,12	32,74	33,32	"
Kali . . .	22,92	26,55	29,48	10,74	3,96	3,11	"
Natron . .	26,06	24,11	21,15	37,44	43,40	46,69	"
Kalk . . .	1,24	0,90	1,08	1,15	1,29	1,14	"
Magnesia .	0,52	0,53	0,60	0,18	0,68	0,40	"
Eisenoxyd	7,08	8,16	9,52	9,24	8,64	8,35	"
Kohlensäure	—	—	1,30	2,97	—	—	

(1) Dingl. pol. J. 225, 308; Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1876, 824; Wien. medic. Jahrb. 1877, 89.

F. W. Pavy (1) hat in dem unter bestimmten Vorsichtsmafsregeln Thieren entnommenen *Blute* folgende *Zuckermengen* gefunden : im *Hunde*blut 0,787 Prom., im Schafblut 0,521 Prom., im Ochsenblut 0,543 Prom. Das Ochsenblut war von einem nach jüdischer Schlachtmethode getödteten Thiere genommen; das Blut mit der Streitaxt getödteter Thiere ergab 0,596 bis 1,094 Prom. Zucker. Um den Zuckergehalt des arteriellen und das venösen Blutes kennen zu lernen, wurden Thiere getödtet, dann sofort einerseits der Cruralarterie, andererseits der Jugularvene das Blut entnommen. Das arterielle Blut ergab einen Zuckergehalt von 0,795 Prom., das venöse einen Zuckergehalt von 0,792 Prom. Blut, welches Thieren entnommen war, denen die Gefäfse in der Aethernarcose herauspräparirt worden waren, ergab die folgenden Zuckergehalte : Carotis 0,811 bis 0,863 Prom., Jugularis 0,798 bis 0,879 Prom. Diese Resultate Pavy's sind nicht in Uebereinstimmung mit denen Cl. Bernard's; auch bezüglich der postmortalen Veränderung des Zuckergehaltes im Blute gelangte Pavy zu anderen Ergebnissen, als Cl. Bernard. Pavy macht diesbezüglich folgende Angaben :

Januar	Zucker	*Mai*	Zucker
sogleich analysirt	0,786 Prom.	sogleich	0,766
nach 1 Stunde	0,739 „	nach 1 Stunde . . .	0,751
		nach 28 Stunden . .	0,285
April			
sogleich	0,700	sogleich	0,786
nach 1 Stunde . . .	0,670	nach 1 Stunde . . .	0,728
		nach 24 Stunden . .	0,302
		sogleich	0,921
		nach $1^3/_4$ Stunden . .	0,793.

Pavy hält die Resultate wegen der angewandten Methoden für falsch und hebt hervor, dafs Er bereits vor 22 Jahren auf die postmortale Veränderung des Zuckergehaltes im Blute aufmerksam gemacht habe.

(1) Lond. R. Soc. Proc. 26, 346.

E. Külz (1) hat nachgewiesen, daſs der aus dem Kalbsblute, sowie aus dem Blute von Diabetikern dargestellte *Blutzucker* rechtsdrehend ist.

A. Cantani (2) giebt an, daſs der im *Blute von Diabetikern* enthaltene *Zucker* ohne Einwirkung auf die Polarisationsebene des Lichtes sei, sonst aber in allen Eigenschaften mit dem Traubenzucker übereinstimme.

F. Hoppe-Seyler (3) hat die Ergebnisse Seiner fortgesetzten Studien über der *Blutfarbstoff* mitgetheilt. Er findet, daſs das Hämoglobin als Reagens auf freien Sauerstoff verwendet werden kann, indem man das gebildete Oxyhämoglobin spectralanalytisch nachweist; es gelingt mit einer verdünnten Hämoglobinlösung, der man entweder durch dauerndes Einleiten von Wasserstoff oder durch Fäulniſs den locker gebundenen Sauerstoff entzogen hat, noch Sauerstoff in Gasgemengen nachzuweisen, wenn die Sauerstoffspannung bei gewöhnlicher Temperatur nur 1,5 mm Quecksilberdruck entspricht, oder wenn bei gewöhnlichem Atmosphärendruck das Gasgemisch 0,191 Volumprocent Sauerstoff enthält. Durch zweckmäſsige Anordnung des Apparates würde noch 1 Kubikmillimeter Sauerstoff auf diese Weise erkannt werden können. Das Hämoglobin widersteht sowohl der Einwirkung der Fäulniſs, als des Pankreasfermentes, es selbst hindert die Fäulniſs anderer Körper nicht. Die von Kühne behauptete Zersetzung des Hämoglobins in Hämatin und andere Stoffe durch Einwirkung des Pankreasfermentes ist unrichtig, sie gilt nur für das Oxyhämoglobin. In der Einwirkung des Pankreasfermentes und der Bacterienfermente auf das Hämoglobin zeigt sich eine vollkommene Uebereinstimmung. Eine wässerige Blutkörperchenlösung in einem offenen Cylinder zeigt bald venöse Färbung und nach einigen Tagen kann man in den untersten Schichten mittelst des Spectralapparates nur mehr den Hämoglobinstreifen wahrnehmen; schlieſslich ent-

(1) Arch. exper. Patholog. u. Pharmakolog. **6**, 143. — (2) Zeitschr. anal. Chem. **16**, 132; Centr. med. Wiss. 1876, 317. — (3) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 121.

hält die ganze Flüssigkeit nur mehr Hämoglobin, mit Ausnahme der wenige Millimeter hohen Schichte, welche an der Oberfläche unmittelbar mit der Luft in Berührung bleibt. Offenbar wird durch den Fäulnifsprocefs fortdauernd Sauerstoff verzehrt und aus der Luft dringt neuer Sauerstoff ein, die Oxydation ist aber hinreichend schnell, so dafs das Eindringen des Sauerstoffs in die tieferen Flüssigkeitsschichten verhindert wird. Die Unveränderlichkeit der Hämoglobinlösungen in zugeschmolzenen Glasröhren ist für die Ausführung von Bestimmungen des Blutfarbstoffes von Wichtigkeit; man kann sich im Winter reines Oxyhämoglobin darstellen, daraus Normallösungen von bekanntem Gehalte herstellen und diese in zugeschmolzenen Glasröhren für beliebige Zeit aufbewahren. Die Fähigkeit des Hämoglobins, der Fäulnifs zu widerstehen, läfst Hoppe-Seyler vermuthen, dafs im Hämoglobin die Verbindung des Hämochromogens mit dem Albuminmolekül in der Weise hergestellt ist, dafs der Angriffspunkt, welchen die Albuminstoffe der Fäulnifs darbieten, durch die Anfügung des Hämochromogens verlegt ist, während im Oxyhämoglobin durch das angefügte Sauerstoffmolekül die Verbindung gelockert wird. Das Kohlenoxydhämoglobin zeigt gegen die Einwirkung der Fäulnifs sowie des Pankreasfermentes vollkommene Unveränderlichkeit; dieses Verhalten des Kohlenoxydhämoglobins gegen die Fäulnifs bei Abwesenheit von Sauerstoff eignet sich ganz besonders bei gerichtlichen Untersuchungen. Das einer Leiche entnommene Blut, bald in eine Glasröhre eingeschmolzen, zeigt noch nach Jahren die Absorptionserscheinungen des Kohlenoxydhämoglobins und man ist in gerichtlichen Fällen demnach im Stande, den Beweis der Kohlenoxydvergiftung eigentlich ohne Anwendung eines Reagens vorzuführen und unverändert zu erhalten. Das in den Spectralerscheinungen so ähnliche Oxyhämoglobin erhält sich im zugeschmolzenen Glasrohre nicht wochenlang unverändert, wenn die Temperatur 15° und darüber beträgt und wenn nicht Aether oder eine andere die Fäulnifs hindernde Substanz zugesetzt wurde. Die Absorptionsstreifen des Kohlenoxydhämoglobins sind auch bei Gegenwart grofser Hämoglobinmengen noch deutlich erkennbar,

es kann daher die Kohlenoxydeinwirkung auch in einem damit bei weitem noch nicht gesättigten Blute nachgewiesen werden. Durch die Einwirkung der Fäulnifs auf Eiweifsstoffe wird hinzutretender Sauerstoff befähigt, Ozonwirkung auszuüben und es werden daher an der Luft faulende blutfarbstoffhaltige Flüssigkeiten ebenso unter Bildung von Methämoglobin verändert, wie durch Ozon. Leitet man Arsenwasserstoff oder Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von Oxyhämoglobin, so tritt ein Absorptionsstreifen bei der Spectralbeobachtung auf, welcher mit dem des Methämoglobins unter bestimmten Umständen gleiche Stellung zu haben scheint. Hoppe-Seyler hat das Hämoglobin zum Nachweis des Sauerstoffs in den Secreten benutzt und gefunden, dafs die Secrete der Parotis und der Submaxillaris sauerstoffhaltig sind, während die Galle und der Harn frei von Sauerstoff sind. Die Fäulnifs läfst sich mit Vortheil zur Umwandlung von Oxyhämoglobin in Hämoglobin verwenden, wenn es sich darum handelt, dafs letztere unter Luftausschlufs in Hämochromogen zu zerlegen. Die Oxyhämoglobinlösung wird in eine an einem Ende zugeschmolzene Röhre gebracht, etwas verdünnte Phosphorsäure, Weinsäure oder Natronlauge in einer engeren Röhre befindlich hinzugefügt, die weitere Röhre zugeschmolzen und wenn die Oxyhämoglobinstreifen nicht mehr zu sehen sind, werden beide Flüssigkeiten durch Umkehren der Röhre mit einander gemengt; die dadurch entstehende Hämochromogenlösung eignet sich besonders zur Demonstration der Spectralerscheinungen.

Vorläufige Mittheilungen von F. Hoppe-Seyler (1) enthalten Folgendes über den *Blutfarbstoff* : 1) Palladiumwasserstoff wandelt bei Abwesenheit von atmosphärischer Luft *Oxyhämoglobin* in wässeriger Lösung in *Methämoglobin* vollständig um; Methämoglobin kann somit nur weniger Sauerstoff enthalten, als Oxyhämoglobin, kann also diesem gegenüber kein Hyperoxyd sein. Demgemäfs giebt ein Mischung von Methämoglobin

(1) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 396.

und Hämoglobin bei Abwesenheit von Sauerstoff mit Kalilauge behandelt Hämatin und daneben entsteht sofort Hämochromogen. 2) Methämoglobin wird durch Fäulnifs bei Ausschlufs von Sauerstoff in Hämoglobin verwandelt, diefs kann mit Vorsicht in krystallisirtes Oxyhämoglobin, leichter in Kohlenoxydhämoglobin übergeführt werden. 3) Auch Hämochromogen und Globulinsubstanz scheinen in faulenden Flüssigkeiten in Hämoglobin synthetisch wieder überzugehen. 4) Blutflecke auf Zeug, Holz und dergl. werden nach dem angegebenen Verhalten des Methämoglobins noch nach vielen Jahren wieder Hämoglobin liefern und unbeschadet anderer Untersuchungsmethoden auf Hämoglobin mit Spectroskop, Krystallisation, Einwirkung von Sauerstoff, Kohlenoxyd u. s. w. geprüft werden können.

G. Hüfner (1) hat durch eine Reihe von Experimenten die *Quantität Sauerstoff* bestimmt, *welche 1 g Hämoglobin zu binden vermag.* Zu diesem Zwecke stellte Er sich Lösungen von reinem Blutfarbstoff dar, ermittelte mittelst des Spectrophotometers deren Extinctionscoëfficienten und berechnete die Constante $A = \frac{c}{\varepsilon}$ (c = Concentration der Lösung, ε = Extinctionscoëfficient); diese wurde im Mittel aus 14 Versuchen 0,1154 gefunden. Mit Hülfe dieser Constanten war es nun leicht, den Oxyhämoglobingehalt des Blutes oder verdünnter Lösungen desselben zu ermitteln. Es wurde frisches, defibrinirtes Hundeblut unter Zusatz von etwas reinem kohlensaurem Natron mit der 4- bis 5-fachen Menge destillirten Wassers verdünnt, durch Schütteln mit atmosphärischer Luft gesättigt, nach dem Verschwinden des Schaums rasch filtrirt und in einen zweckmäfsig eingerichteten Apparat gebracht, der Schütteln mit Kohlenoxyd und nachheriges Gewinnen der Gase durch Evacuiren mit der Quecksilberpumpe gestattete. Das mit dem Kohlenoxyd geschüttelte Blut wurde in einem Eiskasten abgekühlt und dann rasch ausgepumpt und der Sauerstoffgehalt des ausgepumpten

(1) Zeitschr. physiolog. Chem. 1, 317, 386.

Gases bestimmt. In einer zweiten Versuchsreihe wurde nach derselben Methode jene Menge Sauerstoff ermittelt, welche vom Blutserum absorbirt wird; zieht man diese Sauerstoffmenge von der Gesammtmenge des Sauerstoffs ab, welche aus dem Blute gewonnen wird, so erfährt man die vom Hämoglobin gebundene Quantität des Sauerstoffs. Aus zahlreichen Versuchen ergab sich als Mittelzahl 1,16 ccm Sauerstoff (bei 0° und 1 m Quecksilberdruck) für 1 g Hämoglobin.

Auf die Einwendungen, welche Thudichum und Kingzett (1) gegen die Ansichten von Paquelin und Jolly (2) über den *Blutfarbstoff* aussprachen, hat Jolly (3) eine kurze Entgegnung veröffentlicht.

P. Cazeneuve (4) bereitet das *Hämatin* folgendermaßen: Defibrinirtes Blut wird mit dem doppelten Volumen käuflichen Aethers geschüttelt; nach 24 Stunden wird der Aether vom Coagulum abgegossen und dieses mit einer 2procentigen ätherischen Oxalsäurelösung erschöpft. Aus der filtrirten braunen Lösung wird das Hämatin durch genaues Neutralisiren mit ammoniakalischem Aether gefällt, mit Wasser, Alkohol, Aether gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Präparat ist reines Hämatin, es giebt bei Gegenwart von Alkohol oder Aether mit Salzsäure, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff krystallinische Verbindungen. Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_{68}H_{70}N_8Fe_2O_{10}$. Das von Tabourin und Lemaire zu therapeutischen Zwecken bereitete Hämatin (*Hämatosin* genannt) wurde gleichfalls analysirt, es enthält etwas Schwefelsäure. Ein durch Barytwasser in einer ammoniakalischen Hämatinlösung erzeugter grünlicher Niederschlag erwies sich als eine *Hämatinbarytverbindung* von der Formel $C_{68}H_{68}N_8Fe_2O_{10}Ba$. Weder Barytwasser, noch alkoholische Kalilauge entwickeln bei höheren Temperaturen aus dem Hämatin Ammoniak. Durch die Einwirkung starker Salzsäure bei 150° wird das Hämatin in eine sehr eisenreiche und

(1) JB. f. 1876, 926. — (2) JB. f. 1874, 930. — (3) Monit. scientif. [3] 7, 223. — (4) Bull. soc. chim. [2] 27, 485.

in eine eisenarme Verbindung zerlegt, welche beide characteristische Absorptionsspectra liefern. Chemische Formeln für diese Zerlegungsproducte liegen noch nicht vor.

P. Cazeneuve (1) hat die *Einwirkung des hydroschwefligsauren Natrons auf Hämatin* studirt in der Voraussetzung, daſs die von Schützenberger und Risler (2) unter Anwendung von hydroschwefligsaurem Natron im Blute gefundenen gröſseren Sauerstoffmengen, als sie sich mit Hülfe der Quecksilberpumpe ergeben, auf eine Reduction des aus dem Hämoglobin abgespaltenen Hämatins zurückzuführen seien. Wird eine alkalische Hämatinlösung (z. B. mit ammoniakalischem Wasser bereitet) mit einigen Tropfen einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natron versetzt, so verschwindet der Dichroïsmus und die Flüssigkeit wird hellroth, wie eine Oxyhämoglobinlösung; diese so erhaltene Flüssigkeit zeigt nun auch ein anderes Absorptionsspectrum, als alkalische Hämatinlösung. Wurde nur sehr wenig hydroschwefligsaures Natron angewendet und schüttelt man rasch mit Luft, so erhält man eine die Eigenschaften einer Hämatinlösung zeigende Flüssigkeit zurück, meist aber ist die Zersetzung schon weiter gegangen und man erhält beim Schütteln mit Luft eine rothgelbe Flüssigkeit. Cazeneuve empfiehlt, diese Beobachtungen zum Nachweis von alten Blutflecken in gerichtlichen Fällen zu verwerthen und führt zum Schlusse an, daſs Seine Beobachtungen mit denen von Stokes über das reducirte Hämatin vollkommen stimmen.

Gobley (3) theilt Folgendes als Ergebniſs einer Untersuchung des *menschlichen Gehirnes* mit: 1) Das menschliche Gehirn enthält ungefähr 80 Proc. Wasser. 2) Es enthält zwei eiweiſsartige Materien, deren eine in Wasser löslich und vom Albumin nicht verschieden ist, während die andere, *Cephalin* genannt, in Wasser unlöslich ist. 3) Das Fett des Gehirns besteht aus Cholesterin, Lecithin und Cerebrin, nebst Spuren von

(1) Bull. soc. chim. [2] **27**, 258; Compt. rend. **84**, 452. — (2) JB. f. 1873, 874. — (3) Arch. Pharm. [3] **10**, 445.

Oleïn und Margarin. Das *Cerebrin* ist phosphorfrei, es enthält 66,85 Proc. Kohlenstoff, 10,82 Proc. Wasserstoff, 2,29 Proc. Stickstoff, 20,04 Proc. Sauerstoff; im Gehirn sind ungefähr 3 Proc. Cerebrin vorhanden. 4) Das Gehirn enthält die gewöhnlichen Salze des Organismus und extractive Materien, von denen einige in Wasser und Weingeist, andere nur in Weingeist löslich sind. 5) Unter den Producten der Fäulnifs des Gehirns befinden sich Oelsäure, Margarinsäure, Phosphorglycerinsäure und Phosphorsäure. 6) Die Zusammensetzung des Gehirns in 100 Thl. ist ungefähr folgende :

Wasser	80,00
Albumin	1,00
Cephalin	7,00
Cholesterin	1,00
Cerebrin	3,00
Lecithin	5,50
Oleïn und Margarin; Inosit, Kreatin, Xanthin u. s. w.; Extractivstoffe	1,50
Salze (Chlorkalium, Chlornatrium, phosphors. Kalium, Calcium, Magnesium	1,00
	100,00.

E. G. Geoghegan (1) hat die Resultate von Untersuchungen über die *unorganischen Salze des Gehirns* und über dessen *Nucleïn*gehalt mitgetheilt. Er erhielt in vier Analysen für 1000 Thl. Gehirn :

	1.	2.	3.	4.
SO_4K_2	0,411	0,184	0,246	0,218
KCl	2,524	0,904	2,776	2,038
HK_2PO_4	0,266	0,052	0,472	0,534
$Ca_3(PO_4)_2$	0,013	0,052	0,036	0,056
$MgHPO_4$	0,084	0,340	0,300	0,360
HNa_2PO_4	1,752	0,824	2,212	1,148
Na_2CO_3	1,148	0,392	0,440	0,748
übrige CO_2	0,082	—	—	0,004
übriges Na	—	0,034	0,064	—
$Fe(PO_4)_2$	0,010	0,096	0,048	0,016.

(1) Zeitschr. physiolog. Chem. 1, 330.

Der Nucleïngehalt des Gehirns betrug im Mittel von vier Bestimmungen für 1000 Thl. Gehirn 1,4 Thl.

E. Baumann (1) giebt eine Methode an zur *Bestimmung der Schwefelsäure im Harn*, welche dem Vorhandensein der gepaarten Schwefelsäuren Rechnung trägt. 25 oder 50 ccm Harn werden mit Essigsäure, einem gleichen Volumen Wasser und Chlorbaryum im Ueberschufs versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat, was nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden der Fall ist. Der abfiltrirte, zuerst mit Wasser, dann mit warmer verdünnter Salzsäure, zuletzt wieder mit Wasser gewaschene Niederschlag entspricht den im Harne enthaltenen Sulfaten. Filtrat und Waschwasser werden vereinigt, mit etwas verdünnter Salzsäure versetzt und erwärmt, bis der entstandene Niederschlag sich vollkommen abgesetzt hat. Dieser Niederschlag mufs mit heifsem Alkohol von einer braunen harzigen Masse befreit werden, sein Gewicht ergiebt durch Rechnung die Menge der gepaarten Schwefelsäuren.

Für das Vorkommen einer *Schwefelcyanverbindung im Harne* (2) hat neuerlich R. Gscheidlen (3) Beweise erbracht. Wird Harn vom Menschen, Pferde, Rind, Hund, Kaninchen und von der Katze mit etwas Salzsäure und einigen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, so nimmt er eine dunklere, schwach röthliche Färbung an. Fällt man aus etwa 100 ccm Harn die Sulfate und Phosphate durch Aetzbaryt, dampft das Filtrat zum Syrup ab, extrahirt mit Alkohol, löst nach Verdampfen des Alkohols in Wasser, entfärbt mit Thierkohle und setzt nun Eisenchlorid zu, so ist die Färbung intensiv roth; diese Färbung verschwindet weder beim Kochen, noch auf Zusatz von Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium. Als eingedampfter Harn nach Ausfällung der Phosphorsäure und Schwefelsäure mit verdünnter Phosphorsäure destillirt wurde, bildete sich in der Vorlage, welche kohlensaures Blei enthielt,

(1) Zeitschr. physiolog. Chem. 1, 70. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 932. — (3) Chem. Centr. 1877, 88.

Schwefelblei und Schwefelcyanblei. Alkoholische und ätherische Extracte von eingedampftem Harn gaben sämmtliche Reactionen auf Schwefelcyan. Das aus einer gröfseren Menge von Harn dargestellte Schwefelcyanblei lieferte bei der Behandlung mit Salpetersäure sehr nahe die berechnete Menge von schwefels. Blei. Da Gscheidlen das Vorkommen einer Schwefelcyanverbindung im Harne nach diesen Reactionen für erwiesen hält, so schliefst Er weiter, dafs die von Schönbein, Sertoli, Löbisch, Voit studirten Reactionen eines schwefelhaltigen Körpers, den die genannten Forscher nicht im reinen Zustande darstellten, von dieser Schwefelcyanverbindung herrühren. Die Menge würde nach colorimetrischen Bestimmungen für 1000 Thl. Menschenharn 0,0314 Thl., für eben so viel Kaninchenharn 0,0211 Thl. Schwefelcyannatrium betragen. Durch Versuche an Thieren weist Gscheidlen nach, dafs die Schwefelcyanverbindung im Harne aus dem Speichel stammt.

Strübing (1) hat über den Einflufs excitirender und deprimirender Mittel auf die *Phosphorsäureausscheidung im Harne* Untersuchungen ausgeführt. Als Resultat derselben hat sich ergeben, dafs unter dem Einflusse der Excitantien, wie Alkohol, Ol. valerianae eine Verminderung des relativen Werthes der Phosphorsäure eintritt, dafs dagegen in dem Stadium der nervösen Depression, hervorgerufen durch Chloroform, grofse Gaben Alkohol u. s. w. eine Steigerung des relativen Werthes der Phosphorsäure stattfindet.

E. Külz (2) hat durch Versuche an sechs Personen die Angaben von Straufs bestätigt, nach denen *Inosit im Harne Gesunder* bei übermäfsiger Wasserzufuhr auftritt. Külz stellt nach Seinen Untersuchungen den Satz auf, dafs Zufuhr von 6 l Flüssigkeit über die gewohnheitsmäfsige Menge das Auftreten von Inosit bedingt. Bei Diabetes insipidus ist das Auftreten von Inosit nicht constant.

(1) Arch. exper. Patholog. u. Pharmakolog. 6, 266. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 16, 185; Centr. med. Wiss. 1876, 550.

A. Strümpell (1) hat in dem *Harne* eines *Typhuskranken unterschweflige Säure* nachgewiesen.

F. Hofmeister (2) fand, dafs die von mehreren Forschern schon früher im *Harne der Wöchnerinnen* beobachtete *Zuckerart Milchzucker* sei und nennt diese Art von Zuckerausscheidung *Lactosurie*.

A. Niemann (3) hat bei einem Falle von *Cystinurie* constatirt, dafs Cystin und Schwefelsäure nicht vicariirend auftreten, woraus folgt, dafs von diesen beiden Stoffen nicht der eine aus dem andern entsteht, sondern dafs beide neben einander aus einem dritten entstehen. Eine auffallende Erscheinung war in dem beobachteten Falle die verminderte Quantität der Harnsäure, so dafs Niemann geneigt ist, zur Bildung des Cystins einen Verbrauch an der sonst im Harne austretenden Harnsäure anzunehmen.

C. Stein (4) hat die *in alkalischem Harn* auftretenden *Phosphatsedimente*, nämlich Magnesiumammoniumphosphat (Tripelphosphat), ferner phosphorsauren Kalk und die selten vorkommende phosphorsaure Magnesia untersucht bezüglich ihrer Krystallformen und ihres Verhaltens gegen Reagentien. Zur Unterscheidung der drei Verbindungen empfiehlt Er unter dem Mikroskop die Einwirkung einer Lösung von 1 Thl. käuflichen kohlensauren Ammoniaks in 5 Thl. Wasser zu beobachten: das Tripelphosphat bleibt unverändert, das phosphorsaure Magnesium wird sofort verändert, die Tafeln werden rauh, nach einigen Minuten sind die Ränder der Krystalle angefressen und die ganze Oberfläche ist chagrinlederartig rauh. Das phosphorsaure Calcium verliert nach einiger Zeit seine scharfen Contouren und man beobachtet auf den Krystallen eine grofse Anzahl kleiner Kügelchen, welche täuschend ähnlich dem Essigpilz aussehen und fest an dem Glase haften.

(1) Zeitschr. anal. Chem. **16**, 134; Arch. d. Heilkunde **17**, 390. — (2) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 101; Chem. Centr. 1877, 663. — (3) Ann. Chem. **187**, 101. — (4) Ann. Chem. **187**, 79.

Weith (1) hat gelegentlich der Untersuchung des *Harnes* eines Patienten, der *Salicin* genommen hatte, beobachtet, daſs nicht unbedeutende Mengen dieses Glucosides unverändert in den Harn übergehen, während allerdings andererseits sich das Vorhandensein von Salicylsäure leicht constatiren läſst.

L. Brieger (2) hat die *flüchtigen Bestandtheile* der *menschlichen Excremente* untersucht. Die mit Wasser angerührten Fäces wurden durch ein Sieb von gröberen Beimengungen getrennt, mit Schwefelsäure angesäuert und aus gläsernen Retorten destillirt. Das mit Natronlauge neutralisirte Destillat wurde eingedampft, es krystallisirte essigsaures Natron heraus, aus der Mutterlauge wurden durch Schwefelsäure die anderen fetten Säuren abgeschieden, sie erwiesen sich als Gemenge von Buttersäure, Isobuttersäure und einer Spur höherer Fettsäuren. Zur Isolirung der flüchtigen aromatischen Substanzen wurden die Fäces mit Wasser und Essigsäure destillirt, das Destillat mit Natronlauge neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein öliger Rückstand, der meist bald krystallinisch erstarrt und wesentlich aus *Skatol* neben geringen Mengen von *Phenol*, *Indol* und anderen unbekannten Substanzen besteht. Durch Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser erhält man das Skatol rein, die geringen Mengen der anderen Substanzen bleiben in Lösung. Das Skatol scheidet sich in unregelmäſsig gezähnelten, farblosen, glänzenden, dem Indol ähnlichen Blättchen ab; es besitzt einen unangenehmen, specifisch fäcalen Geruch, schmilzt bei 93 bis 95°. Im Wasser ist es schwerer löslich, als Indol, es wird durch Chlorwasser nicht gefärbt und seine wässerige Lösung giebt mit brauner Salpetersäure keinen rothen Niederschlag, sondern eine weiſse Trübung. In warmer verdünnter Salpetersäure löst es sich, scheidet sich beim Erkalten unverändert aus, bei längerem Kochen mit Salpetersäure wird es zersetzt, dabei treten nach Nitrophenol riechende Dämpfe auf. Vom Naphtylamin ist das Skatol durch

(1) Ber. 1877, 979. — (2) Ber. 1877, 1027; Gazz. chim. ital. 1877, 219.

den Schmelzpunkt und die Unveränderlichkeit durch salpeters. Silber verschieden. Die Elementaranalysen haben bisher keine übereinstimmenden Resultate ergeben. Hundefäces enthalten weder nach Fleisch- noch nach Brodnahrung Skatol, dagegen Indol und ein gelbes, widrig riechendes Oel, welches auch bei der Destillation menschlicher pathologischer Flüssigkeiten erhalten wird. In dem Darminhalt von durch äufsere Ursachen plötzlich verstorbenen Menschen wurde constant neben Skatol auch Indol gefunden; nach viertägiger Fäulnifs von Pankreas war kein Skatol, sondern nur Indol gebildet worden. In Typhusstühlen wurde kein Skatol gefunden. Die von Secretan (1) nach sechsmonatlicher Fäulnifs von Eiereiweifs unter Wasser erhaltene Substanz ist mit dem Skatol identisch. Skatol Kaninchen unter die Haut gespritzt geht als Farbstoff liefernde Substanz in den Harn über. Nach Jaffé (2) giebt normaler Menschenharn, der nur Spuren von Indican enthält, mit Salzsäure und Chlorkalk rothe oder violette Färbung; diese rührt nach Brieger vom Skatol her. Wird Kaninchen, deren Blase zuvor entleert wurde, Skatol unter die Haut gespritzt, so giebt schon nach 5 Stunden der Harn mit roher Salzsäure diese violettrothe Färbung, während der Harn vor der Injection diese Erscheinung nicht zeigt. Der aus dem Harn sich abscheidende schmutzig violette Farbstoff ist kein Indigo, er ist amorph und sublimirt nicht beim Erhitzen; in absolutem Alkohol sowie in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit weinrother Farbe. Da Skatol ein normales Product der Darmfäulnifs beim Menschen ist, so erklärt sich das verschiedene Verhalten des menschlichen Harnes bei der Indicanprobe. Ist mehr Indol resorbirt worden, so überwiegt die Farbe des Indigo und die Probe erscheint dann grün oder blau, ist mehr Skatol resorbirt worden, so erscheint die Probe violett. Die menschlichen Fäces enthalten als constanten Bestandtheil Phenol, doch in sehr geringer Menge. Neben dem Phenol scheinen noch andere ihm nahe stehende

(1) JB. f. 1876, 853. — (2) JB. f. 1871, 969.

Substanzen in geringer Menge in den Fäces vorhanden zu sein.

G. Lechartier und F. Bellamy (1) haben Studien über die *Verbreitung des Zinks im Thier- und Pflanzenreiche* angestellt. Sie fanden Zink in der Leber des Menschen, in der Leber des Kalbes, im Rindfleisch, in den Hühnereiern, im Weizen, in der Gerste, im Mais, in den Bohnen und in den Wicken.

F. Raoult und H. Breton (2) haben bei Untersuchungen über das Vorhandensein von *Kupfer und Zink im menschlichen Körper* folgende Resultate erhalten :

	Kupfer	Zink
1 kg Eingeweide eines Ertrunkenen enthält	Spuren	0
1 „ Leber eines Steinkranken enthält	0,003	0,010 g
1 „ Leber eines Phthisikers enthält	0,015	0,030 „
1 „ Leber einer jungen Frau enthält	0,007	0,034 „
1 „ Leber eines alten Mannes enthält	0,010	0,076 „

Nach diesen Ergebnissen ist es bei gerichtlichen Untersuchungen nothwendig, Kupfer und Zink nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu bestimmen. Um die beiden Metalle nachzuweisen, genügt es nicht, die Organe zu verkohlen und die Kohle mit heifser Salpetersäure auszuziehen, es mufs vielmehr eine vollständige Veraschung stattfinden; in der Asche können dann die Metalle leicht gefunden werden.

Rabuteau (3) untersuchte die *Leber* eines 20jährigen Weibes auf *Kupfer*. Dasselbe hatte während 122 Tagen 43 g schwefelsaures Kupferammoniak genommen und war drei Monate nach der letzten Einführung des Kupfersalzes gestorben. 1000 g der Leber enthielten 0,1625 g, die ganze Leber im Gewichte von 1474 g enthielt 0,2395 g Kupfer.

S. Cloëz (4) fand im Blute eines *Rehbocks* Kupfer und zwar ergaben 580 g Blut 0,003 g Kupferoxyd.

(1) Compt. rend. 84, 687. — (2) Compt. rend. 85, 40. — (3) Compt. rend. 84, 356. — (4) Bull. soc. chim. [2] 27, 196.

V. Feltz und E. Ritter (1) haben über die *giftige Wirkung* des *Kupfersulfats* und des *Kupferacetats* Versuche an Fröschen, Tauben, Hunden und Kaninchen angestellt, Sie gelangen durch dieselben zu den folgenden Schlüssen. Das Kupfersulfat darf keineswegs als eine ungefährliche Substanz angesehen werden, wenngleich es in der Mehrzahl der Fälle den Tod nicht herbeiführt. Der Tod erfolgt nur dann, wenn das Erbrechen nicht rasch und heftig genug eintritt. Das Kupferacetat wirkt heftiger, als das Kupfersulfat. Die Vergiftungserscheinungen sind bei nüchternen Thieren viel intensiver und länger dauernd. Getränke und feste Nahrungsmittel, mit denen man das Kupferacetat einverleibt, nehmen von demselben einen solchen auffallenden Geschmack an, daſs man die Gegenwart des Giftes bemerken muſs. Das Auftreten von Icterus beweist, daſs bei den subacuten Vergiftungen mit Kupfersalzen eine Uebersecretion von Galle eintritt, analog der bei Vergiftungen mit Arsenik. Antimon, Phosphor und septischen Substanzen.

Bergeron (2) wendet sich gegen die Schlüsse, welche Galippe aus Seinen 1875 durchgeführten Versuchen über die *Wirkung der Kupfersalze* auf den thierischen Organismus zog, denen zufolge die Kupfersalze nicht als Gifte zu betrachten wären. Galippe (3) wiederholt die Ergebnisse Seiner Versuche, welche darin bestehen, daſs 1) groſse Dosen von Kupfersalzen auſser heftigem Erbrechen keine anderen Symptome erzeugen, daſs 2) Thiere nichts zu leiden scheinen, wenn man ihnen längere Zeit hindurch täglich solche Dosen von Kupfersalzen einverleibt, die nicht hinreichen, um Erbrechen hervorzurufen. Galippe erinnert an Versuche, in denen man Thiere ohne Schaden lange Zeit hindurch mit Speisen fütterte, die mittelst Essig in kupfernen Gefäſsen bereitet worden waren; schlieſslich führt Er an, daſs sowohl Er, als verschiedene andere Personen längere Zeit Speisen genossen haben, die in kupfernen Gefäſsen

(1) Compt. rend. 84, 400, 506. — (2) Compt. rend. 84, 307. — (3) Daselbst, 404, 718.

bereitet waren und die schon durch ihre grüne Farbe den Gehalt an Kupfersalzen verriethen, ohne dafs sie irgend welche auffallende Symptome an sich beobachten konnten.

E. Decaisne (1) hat Vergiftungserscheinungen bei Menschen beobachtet, welche kupferhaltige Flüssigkeiten genossen hatten und ist der Ansicht, dafs die *Kupfersalze* für den menschlichen Organismus keineswegs so ungefährlich sind, als von mancher Seite behauptet wird.

V. Feltz und E. Ritter (2) haben Untersuchungen über die *Wirkung verschiedener Kupferverbindungen* angestellt; aus denselben geht hervor, 1) dafs das unlösliche Kupferalbuminat, selbst in bedeutenden Mengen dem Magen einverleibt, ohne erhebliche Wirkung auf den Organismus ist; 2) dafs das in einem Ueberschufs von Eiweifs gelöste Kupferalbuminat dieselben heftigen Wirkungen zeigt, wie eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung; 3) dafs eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer in syrupdickem Glycerin bedeutend giftiger ist, als eine Lösung dieses Salzes in wasserhaltigem Glycerin; 4) dafs eine Lösung von Kupferalbuminat (mit einem Kupfergehalt von 0,00115 g für 1 ccm), wenn dieselbe in's Blut eingespritzt wird, tödtlich wirkt, sobald für 1 kg des Thiers mehr als 0,0015 g Kupfer eingeführt werden; 5) ein in den Magen eingeführtes Kupfersalz wird nur dann giftige Wirkungen hervorbringen, wenn die eben angeführte Kupfermenge zur Resorption gelangt ist; 6) die wichtigsten Ausscheidungswege für das Kupfer scheinen Darm, Leber und Nieren zu sein.

E. Gergens (3) hat die *giftige Wirkung der Chromsäure* des neutralen chromsauren Kaliums und des neutralen chromsauren Natriums durch Versuche an Thieren nachgewiesen. Die Wirkung erklärt Er, wie folgt: Ist Chromsäure durch Resorption in's Blut gelangt, so wird sie sofort neutralisirt und verhält sich innerhalb des Gefäfssystems wie resorbirtes, neutrales

(1) Compt. rend. **84**, 796. — (2) Compt. rend. **85**, 87. — (3) Arch. exper. Patholog. u. Pharmakolog. **6**, 148.

chromsaures Salz; beide sind für die physiologische Zusammensetzung und Function des Blutes in keiner Weise störend. In den Nieren aber, wo das chromsaure Salz zugleich mit dem sauren Secret, dem Harn, ausgeschieden wird, wird die Säure noch in Berührung mit dem Nierenepithel frei und übt auf dasselbe selbst in der grofsen Verdünnung einen so heftigen Reiz aus, dafs parenchymatöse Entzündung des Organs die Folge davon ist.

G. Valentin (1) hat Untersuchungen über den *Einflufs verschiedener Gifte auf den Gaswechsel im thierischen Organismus* angestellt und die Ergebnisse unter dem Titel : *Eudiometrisch-toxicologische Untersuchungen* veröffentlicht.

Th. Husemann (2) hat unter dem Titel : *Antagonistische und antidotarische Studien* einen umfangreichen Aufsatz veröffentlicht.

Ueber die *physiologische Wirkung des Bromkaliums* hat G. Krosz (3) experimentirt.

Ueber die *physiologischen und therapeutischen Wirkungen des Glycerins* theilt A. Catillon (4) Folgendes mit: 1) Es übt einen günstigen Einflufs auf die Ernährung, es veranlafst eine geringere Verbrennung der Fette und stickstoffhaltigen Substanzen des Organismus. 2) Bei Anwendung von 30 g Glycerin pro die wird die tägliche Harnstoffausscheidung beim Menschen um 6 bis 7 g vermindert. 3) Das Glycerin begünstigt die Assimilation, indem es den Appetit anregt und die Verdauungsfunctionen regelt. 4) Die Menge des im Blute enthaltenen Harnstoffs wird durch die Anwendung von Glycerin gleichfalls vermindert. 5) Ein Theil des eingenommenen Glycerins wird durch den Harn ausgeschieden. 6) Im Schweifse und in den Fäces wurde kein Glycerin ausgeschieden. 7) Das Glycerin hält sich im Blute nicht unverändert auf. 8) Bei Hunden, welche längere Zeit grofse Dosen von Glycerin bekamen, war eine bemerkbare

(1) Arch. exper. Patholog. u. Pharmakolog. **5**, 143, 378; **6**, 78, 318. — (2) Arch. exper. Patholog. u. Pharmakolog. **6**, 335. — (3) Arch. exper. Pathol. u. Pharmakolog. **6**, 1. — (4) Compt. rend. **84**, 194.

Verminderung des Blutzuckers zu constatiren. 9) Niemals war nach der Einführung von Glycerin im Harne Eiweifs und Zucker nachzuweisen. 10) Das Glycerin besitzt entschieden die Eigenschaften eines Laxans. 11) Werden grofse Mengen von Glycerin, etwa 15 g für 1 kg Körpergewicht, auf einmal in den Magen grbracht, so erfolgt der Tod unter den Erscheinungen des acuten Alkoholismus; wird dagegen das Glycerin auf mehrere Parthien vertheilt eingegeben, so erfolgt nur eine Steigerung der Körpertemperatur. 12) Für therapeutische Zwecke empfiehlt es sich, pro die nicht mehr als 15 bis 30 g anzuwenden.

Th. Husemann (1) macht darauf aufmerksam, dafs *Ammoniak* und *Trimethylamin* sowie deren Salze auf den thierischen Organismus als *Gifte* wirken.

Ueber die *physiologischen Wirkungen des Nitropentans* hat G. Schadow (2) Beobachtungen mitgetheilt.

Von C. Wiedemann (3) liegen Untersuchungen vor über die *Wirkung des Camphers* auf das Nervensystem und auf die Kreislaufsorgane, ferner über die *Umwandlung des Camphers im Organismus*. Der Campher geht im thierischen Organismus in eine syrupartige, nicht krystallisirende Säure über, welche durch den Harn ausgeschieden wird. Diese Säure liefert ein leicht lösliches Barytsalz, sie ist stickstoffhaltig und wird beim Kochen mit Mineralsäuren zerlegt; eines der dabei entstehenden Spaltungsproducte reducirt alkalische Kupferoxydlösung und Wismuthoxyd.

C. Binz (4) theilt die Resultate von Versuchen mit, welche P. Becker über *Santoninvergiftung* und deren *Therapie* ausgeführt hat. Der hauptsächliche Angriffspunkt der Vergiftung ist äufserlich zunächst der Bereich des dritten bis siebenten Hirnnerven und da die subjectiven Sehstörungen beim Menschen bekannt sind, haben wir den zweiten hinzuzunehmen. Ein Herz-

(1) Arch. Pharm. [3] 10, 214. — (2) Arch. exper. Patholog. u. Pharmakolog. 6, 194. — (3) Arch. exper. Patholog. u. Pharmakolog. 6, 216. — (4) Arch. exper. Patholog. u. Pharmakolog. 6, 300.

gift im gewöhnlichen Sinne ist das Santonin nicht. Als einigermaſsen wirksame Mittel gegen Santoninvergiftung ergaben sich Aether, Chloroform und Chloralhydrat.

E. Harnack (1) hat über die *physiologische Wirkung* des *Ditaïns* Versuche angestellt und dabei gefunden, daſs dasselbe curareartige Wirkungen hervorbringt.

Poleck und Biefel (2) haben an Kaninchen Versuche über die *letalen Mengen giftiger Gase* angestellt; Sie verwendeten Kohlendunst aus glühenden Steinkohlen, Kohlensäure und Leuchtgas. Bei Kohlendunst trat der Tod ein, als die eingeathmete Luft folgende Zusammensetzung zeigte : 6,56 Proc. CO_2, 0,46 Proc. CO, 13,4 Proc. O und 79,58 Proc. N; Kohlenoxyd war spectroskopisch im Blute aller, auch vor Eintritt der letalen Wirkung entfernten Versuchsthiere nachweisbar. Zucker im Harn fand sich nur bei langsamem Verlauf der Intoxication, nie beim Auftreten heftiger Krämpfe. Bei Leuchtgas war das tödtliche Gasgemisch immer explosiv; die Analyse ergab für das letztere : 2,4 Proc. CH_4, 4,4 Proc. H, 1,5 Proc. CO, 19,1 Proc. O, 72,2 Proc. N und 0,3 Proc. schwere Kohlenwasserstoffe. Bei Kohlenoxyd wurden 1,94, 1,53, 1,65 und 1,02 Proc. in verschiedenen Versuchen als tödtliche Mengen gefunden. Bei Kohlensäurevergiftung bestand die eingeathmete Luft aus : 50,4 Proc. CO_2, 10 Proc. O und 39,6 Proc. Stickstoff; von Schwefelwasserstoff führten schon 0,06, 0,05 und 0,37 Proc. zum Tode. Die Leuchtgasvergiftung ist eine reine Kohlenoxydvergiftung, beim Kohlendunst kommen Kohlenoxyd, Kohlensäure und Sauerstoffmangel zur Wirkung.

O. Lassar (3) hat Experimente an Kaninchen und Hunden angestellt über die *Wirkung irrespirabler Gase*, indem Er der von den Thieren zu athmenden Luft Dämpfe von Salpetersäure, Salzsäure, Jodwasserstoff und Schwefelsäure beimengte. Der Harn der Versuchsthiere hatte durch den Versuch seine

(1) Arch. exper. Patholog. u. Pharmakolog. **7**, 126. — (2) Ber. 1877, 2224. — (3) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 165.

Alkalescenz nicht geändert, er enthielt nie Jod, nie Salpetersäure. Lassar meint demnach, daſs diese irrespirablen Gase oder Dämpfe nur dadurch schädlich wirken, daſs sie den Sauerstoffgehalt der Athemluft herabsetzen.

V. Feltz und E. Ritter (1) waren früher der Ansicht, daſs die bei Thieren nach Injectionen von *Fuchsin*lösung auftretenden nervösen Zustände ihren Grund in der Veränderung des Blutdruckes oder der Bildung von Embolieen in den Capillaren hätten, neuerlich angestellte Versuche führen Sie jedoch zu der Ansicht, daſs diese Zustände direct der Wirkung des Fuchsins zuzuschreiben sind.

G. Bergeron und J. Clouet (2) haben Versuche über die *schädliche Wirkung des Fuchsins* angestellt. Es zeigte sich wiederholt, daſs ein Mensch innerhalb 8 Tagen ohne alle Gefahr allmählich 3,2 g arsenfreies Fuchsin einnehmen kann; wird 1 g auf einmal genommen, so tritt leichtes, jedoch vorübergehendes allgemeines Uebelbefinden ein. Bei Hunden wurde die Dosis je nach deren Gröſse von 5 g bis zu 20 g, die auf einmal gegeben wurden, gesteigert. Es trat zwar Erbrechen, Zittern, Abnahme des Herzschlags und der Respiration ein, aber immer waren am darauffolgenden Tage alle Krankheitssymptome verschwunden. Bei einem Menschen, dessen Urin seit längerer Zeit einen reichlichen Albumingehalt zeigte, verschwand nach dem Einnehmen von Fuchsin das Albumin aus dem Harn. H. Seidler (3) ist durch Versuche mit arsenfreiem Fuchsin am Menschen zu denselben Resultaten gelangt, wie Bergeron und Clouet und ist demnach der Ansicht, daſs man das Fuchsin ohne Anstand zum Färben von Liqueur, Wein u. s. w. zulassen könne.

Vutzeys (4) und Rabuteau (5) streiten sich um die Priorität der Entdeckung der *anästhesirenden Wirkung des Aethylbromürs.*

(1) Compt. rend. **84**, 268. — (2) Dingl. pol. J. **223**, 105; Monit. scientif. [3] **7**, 187. — (3) Dingl. pol. J. **226**, 215. — (4) Compt. rend. **84**, 404. — (5) Daselbst, 465.

Guibert (1) berichtet über die durch *gleichzeitige Anwendung von Morphin und Chloroform* zu erzielende *Schmerzlosigkeit* bei Operationen.

B. Barral (2) weist das *Jod in fetten Substanzen* nach indem Er dieselben in einem geeigneten Apparate verbrennt und in den wässerigen Verbrennungsproducten nach gebräuchlichen Methoden auf Jod reagirt. Er fand Jod in den Oelen der Fischlebern, dagegen enthalten die Oele der Oliven, süfsen Mandeln und der Senfsamen kein Jod. Als an eine Ziege Jodkalium verfüttert wurde, zeigte sich die Butter, welche aus der Milch dieses Thieres bereitet wurde, jodhaltig; desgleichen enthielt das Fettgewebe einer jungen Ziege Jod, welche von ihrer Mutter gesäugt wurde, während die letztere täglich mit ihrem Futter Jodkalium bekam.

A. und G. de Negri (3) haben den blauen Farbstoff der *Velella limbosa* untersucht; er verändert sich rasch nach dem Tode des Thieres, ist unlöslich in Aether, Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff, löst sich aber im Wasser zu einer beim Erhitzen gelb werdenden Flüssigkeit, welche durch Säuren roth, durch Alkalien amethystfarben gefärbt wird. Neutralisation des Alkalis durch eine Säure stellt die blaue Farbe nicht wieder her. Der Farbstoff ist gänzlich verschieden von demjenigen der Purpurschnecke und der Aplypsien und unterscheidet sich auch spectroskopisch von jenen durch den Mangel jeglichen Absorptionsbandes.

R. Wolff (4) erinnert daran, dafs *Canthariden*, wenn sie in feuchter Luft längere Zeit aufbewahrt werden, ihre Wirksamkeit verlieren, während sie in trockener Luft lange Zeit wirksam bleiben; in feuchter Luft aufbewahrte, verdorbene Canthariden entwickeln beim Uebergiefsen mit Kalilauge reichlich Ammoniak. — Wirksame Canthariden, vom Cantharidin und Fett durch Extrahiren mit Aether befreit, lieferten beim Extra-

(1) Compt. rend. **85**, 967. — (2) Compt. rend. **84**, 308. — (3) Ber. 1877, 1099; Gazz. chim. ital. 1877, 219. — (4) Arch. Pharm. [3] **10**, 22.

hiren mit Wasser eine braune Flüssigkeit, aus der Chlorbaryum einen braunen Niederschlag fällte, welcher gewaschen und mit Salzsäure zersetzt durch Ausschütteln mit Chloroform und Verdampfen des letzteren einen gefärbten krystallinischen Rückstand liefert, nach dessen Behandeln mit Aether farblose, tafelförmige Krystalle erhalten werden. Diese Krystalle sind in ihrem Aussehen und in ihrem chemischen Verhalten vom Cantharidin verschieden, wirken aber, wie dieses blasenziehend; sie sind in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether ziemlich schwer löslich, leichter lösen sie sich in Chloroform. Beim Kochen der Krystalle mit Säuren wird Ammoniak abgespalten und es entsteht Cantharidin; eine Lösung der Krystalle in Essigäther soll nach dem Verdampfen Cantharidin zurücklassen. Die Zusammensetzung dieser neuen aus den Canthariden gewonnenen Verbindung, so wie der Producte, welche aus derselben durch verschiedene Reagentien gewonnen werden, ist nicht ermittelt.

A. Geheeb (1) fand den aus einem renommirten Droguengeschäfte bezogenen *Spiritus formicarum bleihaltig*.

H. Chittenden (2) fand in dem frischen *Fleisch von Hippoglossus Ammericanus* :

Wasser	82,85	Proc.
Feste Stoffe	17,15	"
Asche	1,08	"
Fett	1,21	"
Stickstoff	2,02	"
Phosphorsäure	0,37	"

Das bei 100° getrocknete Fleisch gab :

Kohlenstoff	50,30	Proc.
Wasserstoff	7,36	"
Stickstoff	11,70	"
Asche	6,32	"
Sauerstoff	24,32	"

(1) Arch. Pharm. [3] **10**, 41. — (2) Sill. Am. J. [3] **12**, 123.

Die Asche ergab :

Kieselsäure	0,32	Proc.
Chlor	11,11	"
Kohlensäure	1,13	"
Schwefelsäure	1,30	"
Phosphorsäure	34,86	"
Eisen	0,19	"
Kalk	0,15	"
Magnesia	2,43	"
Kali	37,07	"
Natron	12,22	"
Lithion	Spur.	

H. Weiske (1) untersuchte *Geweihe* vom *Roth- und Damhirsche*, sowie vom *Rehbocke*, ferner *Krebspanzer* und *Krebssteine* von *Astacus fluviatilis*. Das Rehgeweih besteht aus einer fast durchwegs homogenen compacten Masse, die Hirschgeweihe dagegen bestehen im Innern aus spongiöser Substanz, um welche sich compacte Masse in verschiedener Dicke anlagert. Roth- oder Damhirschgeweih in Wasser gelegt färbt dasselbe bald roth, Rehgeweih bringt keine sichtbare Veränderung hervor; die rothe Lösung zeigt beim Kochen Leimgeruch und der aus ihr erhaltene Abdampfrückstand liefert mit Kochsalz und Essigsäure Häminkrystalle. Das trockene Wasserextract vom Rothhirschgeweih ergab 79,9 Proc. organischer Substanz und 20,1 Proc. Asche. Die Asche bestand aus :

Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd
5,8	16,24	27,77	2,18	2,25 Proc.

Phosphorsäure	Kohlensäure	Schwefelsäure	Chlor
7,78	27,4	3,37	8,33 Proc.

Die Bestimmungen des specifischen Gewichts von mit Wasser ausgelaugten Geweihstücken ergaben :

Rothhirschgeweih :	Stück aus der Mitte	1,8055
	Stück vom oberen Ende	1,8134.
Damhirschgeweih :	Stück aus der Mitte	1,7510
	Stück aus der Schaufel	1,7301.

(1) Chem. Centr. 1877, 216; Landw. Vers.-Stat. **20**, 35.

Rehgeweih :	Stück vom unteren Theile	1,8533
	Stück aus der Mitte	1,8600
	Unteres nach vorn gerichtetes Ende, 1 cm lang .	1,9211
	Oberes nach hinten gerichtetes Ende, 1 cm lang .	1,9442
	Oberstes in der Mitte befindliches Ende, 1 cm lang	1,9168.

Die Geweihe vom Rothhirsch und Reh ergaben :

	Rothhirsch	Reh
Aetherextract . .	0,26	0,19 Proc.
Wasserextract . .	5,76	4,55 „

Die mit Wasser und Aether extrahirten Geweihe ergaben :

	Rothhirsch	Reh
Organische Substanz	36,32	36,78 Proc.
Asche	63,68	63,22 „

Die Asche enthielt :

	Kalk	Magnesia	Phosphorsäure	Kohlensäure
Rothhirsch	51,52	1,32	39,31	4,60
Reh . .	51,51	1,28	39,08	4,88.

Das Geweih des Rothhirsches ergab in einem Falle bei möglichst sorgfältiger Trennung 24,94 Proc. spongiöse Substanz und 75,06 Proc. compacte Substanz; diese beiden ergaben ferner :

	spong.	comp.
Aetherextract	0,37	0,11 Proc.
Wasserextract	6,88 .	3,51 „

Die mit Aether und Wasser extrahirte Substanz lieferte :

	spong.	comp.
Organische Substanz	49,89	42,31 Proc.
Asche . . .	50,11	57,69 „

Die Asche enthielt :

	Kalk	Magnesia	Phosphorsäure	Kohlensäure
Spong.	51,53	1,32	39,48	4,25 Proc.
Comp.	51,58	1,33	39,79	4,03 „

Weiske zeigt durch Untersuchungen verschiedener Theile der Geweihe, dafs die Enden derselben weit aschereicher sind, als der mittlere Theil. Für das Damhirschgeweih ergab die Analyse folgendes :

	Extract	Organische Substanz	Asche	Kalk	Magnesia	Phosphorsäure	Kohlensäure
Mitte	5,02	41,30	58,70	50,96	1,46	39,78	5,62 Proc.
Schaufel	6,09	43,72	56,28	50,93	1,44	40,50	5,43 „

Unter der Voraussetzung, dafs die Menge der aufgenommenen Nahrung zum Körpergewichte in demselben Verhältnisse steht, wie bei den wiederkäuenden Hausthieren, werden die zur Geweihbildung erforderlichen Quantitäten von Kalk und Phosphorsäure reichlich durch die Nahrung gedeckt.—Die Untersuchung von Krebspanzern und Krebssteinen ergab :

	Organ. Subst. (Chitin)	Mineralbestandth.	Kalk	Kohlensäure	Phosphorsäure	
I.	39,49	60,51	55,35	33,94	4,97	Proc.
II.	34,99	65,01	55,68	33,73	4,62	"
III.	33,33	66,67	55,79	—	4,50	"
IV.	38,18	61,82	56,22	34,11	4,58	"
V.	35,59	64,41	55,74	33,67	5,31	"
VI.	35,90	64,10	58,99	—	9,16	"
VII.	38,40	61,60	58,95	26,42	9,21	"
VIII.	91,46	8,54	Spur	Spur	Spur	
IX.	14,44	85,56	55,72	31,09	10,73	"
X.	15,08	84,92	55,42	30,60	11,28	"

I. scheinbar ausgewachsener Krebspanzer, 8 cm lang; II. desgl. 7 cm lang; III. desgl. 6 cm lang; IV. desgl. zwei Stück 4,3 und 4,5 cm lang; V. zwei noch nicht vollständig erhärtete Krebspanzer; VI. ein alter sich eben ablösender Krebspanzer, unter dem bereits der sich neu bildende dünne Panzer enthalten war; VII. desgl. 5,4 cm lang; VIII. der unter dem alten Panzer VII. sich neu bildende; IX. zwei im Krebse VI. enthaltene Krebssteine; X. desgl. vom Krebse VII.

Gährung und Fermente.

H. Hoffmann (1) stellt die Resultate neuerer Arbeiten, *Gährungs-* und verwandte Erscheinungen betreffend, zusammen.

Tyndall (2) bespricht die *Fermentwirkungen* und ihren Zusammenhang mit den *Krankheits*erscheinungen.

(1) Arch. Pharm. [3] **10**, 289. — (2) Monit. scientif. [3] **7**, 428.

Eine Abhandlung von P. L. Panum (1) über *septische Keime der Luft* erfährt eine kritische Besprechung seitens Ch. Blondeau (2).

Pasteur und Joubert (3) wiederholen Ihre Einwendungen (4) gegen die Versuche und Anschauungen Bastian's (4), die *spontane Bildung* von *Organismen* im Harn betreffend. Bastian (5) erwiedert, ebenso Pasteur (6), theils allein, theils in Gemeinschaft mit Joubert (6); es erfolgt abermals eine Widerrede von Bastian (7), worauf Pasteur (8) um eine Einsetzung einer Commission Seitens der Pariser Academie ersucht, die zwischen Ihm und Bastian zu entscheiden hat. In diese wird Milne Edwards, Boussingault und Dumas gewählt und Bastian (9) verspricht vor dieser sich einzufinden. Im letzten Moment ist die beabsichtigte Prüfung der beiderseitigen Experimente durch die genannte Commission in Folge gerade nicht hoch anzuschlagender Begebenheiten vereitelt (10) worden. Pasteur (11) kommt nochmals auf Bastian's Versuche zu sprechen.

Tyndall (12) hat genau nach der Vorschrift Bastian's (13) operirend im steril gemachten, mit Aetzkali neutralisirten und dann auf 50⁰ erwärmten Harn nie die *Bildung* von *Organismen* wahrnehmen können. Zu denselben Resultaten gelangten W. Roberts (14) und D. Müller (15).

Tyndall (16) hat durch eine grofse Zahl von Experimenten dargethan, dafs das Sterilmachen verschiedener vegetabilischer Stoffe wesentlich von äufseren Umständen abhängt. So giebt frisches Heu leicht steril zu machende Infusa, während altes Heu solche liefert, die auch durch langes Kochen nicht steril zu machen sind.

(1) Ann. chim. phys. [5] **9**, 1356. — (2) Monit. scientif. [3] **7**, 242. — (3) Compt. rend. **84**, 64. — (4) Siehe JB. f. 1876, 944. — (5) Compt. rend. **84**, 187. — (6) Ebend. **84**, 206. — (7) Ebend. **84**, 306. — (8) Ebend. **84**, 307. — (9) Ebend. **84**, 433. — (10) Monit. scientif. [3] **7**, 959. — (11) Compt. rend. **85**, 178; Monit. scientif. [3] **7**, 961. — (12) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 358 und Monit. scientif. [3] **7**, 592. — (13) JB. f. 1876, 943. — (14) Monit. scientif. [3] **7**, 590. — (15) Ber. 1877, 776. — (16) Lond. R. Soc. Proc. **25**, 503.

Er erklärt diefs damit, dafs getrocknete Keime viel widerstandsfähiger sind als frische, womit Versuche mit künstlich getrockneten Substanzen, wie Erbsen, übereinstimmen. In einer zweiten Mittheilung (1) hebt Er hervor, dafs durch Kochen Sterilität am leichtesten erzielt wird, wenn nur unterhalb der Kochhitze des Wassers und kaum ein Minute erhitzt, dann wieder bei gelinder Wärme stehen gelassen, dann abermals erhitzt und so weiter operirt wird. Keime, welche bei Siedehitze nicht getödtet werden, können schon bei niederer Temperatur zerstört werden, wenn ihnen Zeit zur Entwicklung gelassen wird, die bei dem Verweilen bei niederer Temperatur vor sich gehen kann und so gelingt es, durch fortgesetztes Erhitzen und Stehenlassen vollkommene Sterilität herbeizuführen. Die grofsen Schwierigkeiten, die die Keime der Luft an den umgebenden Gegenständen u. s. w. beim Sterilmachen von Flüssigkeiten bereiten, bespricht sehr ausführlich eine dritte (2) Abhandlung.

A. Fitz (3) setzte Seine Untersuchungen über Schizomycetengährung (4) fort. Die Glyceringährung betreffend fand Er, dafs in hochprocentigen (10 Proc.) Glycerinlösungen die Gährung nach etwa 14 Tagen stockt, dabei der Schizomycet in Dauersporen umgewandelt ist. Sie beginnt aber wieder, wenn die durch Destillation vom Butylalkohol befreite Lösung wieder auf dasselbe Volum und zu den Dauersporen gebracht wird. Die trocken aufbewahrten Dauersporen sind noch nach 6 Monaten keimfähig. Er empfiehlt auf 100 Thl. Wasser nur 3 Thl. Glycerin zu nehmen und auch hier zeitweise den Alkohol zu entfernen. Vermuthlich treten zwei Schizomyceten auf, von denen der eine Normalbutyl, der andere Aethylalkohol liefert. Die Anhäufung der gebildeten Kalksalze verhindert die Gährung nicht. Als Nährstoff kann statt Pepsin auch Ammoniaksulfat oder -phosphat genommen werden; so wurden günstig verlaufende Versuche angestellt, bei denen auf 100 g Glycerin 0,1 g Kalium-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **25**, 569. — (2) Daselbst **26**, 228. — (3) Ber. 1877, 276. — (4) JB. f. 1876, 843 und 950.

phosphat, 0,02 Magnesiumsulfat, 1 g schwefelsaures oder 1,6 g phosphorsaures Ammon als Nährstoffe in Action kamen. Die Ausbeute an Rohalkohol ist in der Regel 13, mitunter auch 16 Proc. des Glycerins, theoretisch wahrscheinlich 20 Proc. Meist ist die Menge des gebildeten *Aethylalkohols* verschwindend gegenüber der des *Butylalkohols*, manchmal aber auch beträchtlich (1). Die flüchtigen Säuren sind hauptsächlich *Capronsäure*, dann *Buttersäure*; *Essigsäure* wurde bisher nicht gefunden; die Bildung derselben rührt nicht von einem etwa auf der Oberfläche der Flüssigkeit wachsenden Mycoderma her, da diese stets von einer Kohlensäure- und Wasserstoffatmosphäre bedeckt ist, sondern wird gleichfalls vom Schizomyceten bewirkt. Aus 260 g Glycerin wurden 0,4 g Zinksalz einer nicht flüchtigen Säure (Milchsäure) erhalten. Aufserdem bildet sich eine stickstoffhaltige flüchtige *Base*, deren Sulfat gut krystallisirt und die der *Picolinreihe* angehört. Als Producte der Schizomycetengährung des *Mannits* wurden *Aethyl-* und *Normalbutylalkohol* aufgefunden und zwar ersterer in nahezu doppelter Menge, aufserdem etwas eines zwischen 118 bis 121° übergehenden Alkohols, ferner *Normalbuttersäure*, dann *Bernsteinsäure*. Es empfiehlt sich, auf 100 g Wasser nur 3 höchstens 5 g Mannit zur Gährung anzustellen, bei der das Pepsin ebenfalls durch Ammonsalze substituirt werden kann. 900 g Mannit lieferten derart 148 g entwässerten Rohalkohol, 250 g buttersauren Kalk, 0,7 g krystallisirte Bernsteinsäure, während bei einer mit 80 g Mannit durchgeführten Gährung 4 g der letzteren abgeschieden wurden. *Stärke* und zwar 100 g derselben mit 3000 Wasser und derselben Nährstoffmenge wie oben bei Glycerin angeführt ist, dann 40 g Kreide und einer Spur eines Schizomyceten angesetzt, ging in nach 18 Tagen beendigte Gährung über und lieferte wenig d. i. 10 g Alkohol, der hauptsächlich Aethylalkohol war, von dem aber ein Theil bei 140° überging, dann viel Säure,

(1) Zwei mit verschiedener Aussaat angestellte und von verschiedenem Resultate begleitete Gährungsversuche sind leider nur unvollständig beschrieben.

deren Kalksalz 140 g kohlensaurem Kalk äquivalent war. *Dextrin* in gleicher Weise behandelt, producirte 22,2 g Alkohol derselben Zusammensetzung, wie die Stärke. Fitz hält es für möglich, dafs der durch Gährung von Kartoffelmaischen erzeugte Alkohol theilweise einer Schizomycetengährung des Dextrins entstamme.

Nach einer weiteren Mittheilung (1) hat A. Fitz die zwei *Schizomyceten* der *Glyceringährung* getrennt erhalten; beide lassen sich leicht rein cultiviren und spalten Glycerin nach einer besonderen Richtung. Der Aethylalkohol liefernde Pilz ist *Bacillus subtilis* (Cohn), der andere in unserer Quelle nicht genannte auch eine Bacillusart.

G. Lechartier und F. Bellamy (2) finden, dafs Früchte (3), die in Berührung mit reiner Luft unter *Alkoholbildung* reichliche Mengen von *Kohlensäure* entbinden, keine Gasentwicklung beobachten lassen, wenn sie mit Phenol oder mit Cyankalium in einem Gefäfs eingeschlossen sind und nur sehr wenig, wenn Campher das antiseptisch wirkende Agens ist. Im Zusammenhang damit stehen Versuche von U. Gayon (4), der bei Paradiesäpfeln die Gasentwicklung durch Chloroform und Aether ganz unterdrücken und durch Schwefelkohlenstoff auf ein sehr geringes Mafs reduciren konnte.

J. Béchamp (5) veröffentlicht ausführlich Seine (6) Arbeit über die Zersetzung eines Gemisches von Natriumnitrat, Acetat und Phosphat.

M. Traube (7) beharrt bei Seiner Anschauung, dafs Hefe bei Ausschlufs der Luft dem Zucker nicht Sauerstoff entziehe und glaubt gerade in einigen von Pasteur (8) selbst angestellten Versuchen hierfür Beweisgründe zu finden. Er hat Versuche angestellt, bei denen der Sauerstoffzutritt unbedingt ausgeschlossen war und bestätigt gefunden, dafs in Lösungen

(1) Ber. 1877, 2226 (Corresp. v. d. Münchn. Naturforscherversammlung). — (2) Compt. rend. 84, 1035. — (3) Pommes de locard. — (4) Compt. rend. 84, 1036. — (5) Ann. chim. phys. [5] 10, 278. — (6) JB. f. 1876, 951. — (7) Ber. 1877, 516. — (8) Études sur la bierre 1876, 234 bis 241.

von Invertzucker mit Hefenabkochung die Hefe sich vermehre, was in mineralische Nährstoffe enthaltenden Flüssigkeiten nicht der Fall ist, ebenso nicht in reiner Hefenabkochung. Eine sich hieran anschliefsende Polemik Traube's gegenüber F. Hoppe-Seyler, dessen Antwort (1), sowie eine Replik Traube's (2), die Prioritätsansprüche enthält und die Sauerstoffübertragung bei der Gährung behandelt, siehe in den citirten Abhandlungen.

M. Nencki (3) bemerkt mit Bezugnahme auf die Arbeit von L. Brieger (4), dafs wahrscheinlich das von Letzterem als Fäulnifsproduct isolirte *Skatol* auch als Product der Eiweifskalischmelze auftrete. Er macht ferner aufmerksam, dafs Brieger's Arbeit lehrt, wie verschieden schon die flüchtigen Bestandtheile des Dickdarmes beim Hunde und beim Menschen sind. Frl. N. Sieber (5) hat in Seinem Laboratorium in einem alten brüchigen und von Schimmelpilzen gänzlich durchsetzten *Roquesforter* Käse in 100 Thl. 19,94 Wasser, 35,11 Fett, 5,24 Ammoniak neben wenig Amylamin gefunden, der Rest bestand aus flüchtigen Fettsäuren, viel Tyrosin, Leucin, Peptonen. Durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, Neutralisiren des Destillats mit Natronlauge, Schütteln mit Aether, Verdunstung der ätherischen Lösung wurde aus dem Käse ein gelbes Oel von scharfem Geschmack, neutraler Reaction und intensivem, specifisch modrigem Schimmelgeruch gewonnen, das weder krystallisirte, noch sonst in analysirbare Form gebracht werden konnte. Gegenüber dem Einwurf Baumann's (6) bemerkt Nencki, dafs das nach Seinen (7) Angaben bereitete Indol frei von Phenol sei und bezweifelt auch, dafs solches nach der Injection im Harn Phenol ausscheide, wie Salkowski (8) annimmt, dessen Indol wahrscheinlich Phenol enthielt. Als billigstes und ergiebigstes *Indolmaterial* empfiehlt Er das Pankreas selbst.

(1) Ber. 1877, 693. — (2) Daselbst 1877, 1984. — (3) Ber. 1877, 1032. — (4) Dieser JB. S. 1004. — (5) Ebendaselbst. — (6) Ber. 1877, 685 (Anm.). — (7) JB. f. 1875, 878. — (8) Dieser JB. S. 971.

Th. Weyl (1) weist nach, dafs wenn Wasser auf an der Luft zuvor angefaultes *Fibrin* durch mehrere Wochen unter Aether in verschlossener Flasche einwirkt, sich deutlich nachweisbare Mengen von *Indol* und *Phenol* bilden; in ganz gleicher Weise, wenn auch spärlicher, bilden sich letztere Körper aus *Leberamyloïd*. Die von letzterem filtrirte faulige Flüssigkeit mit Schwefelsäure destillirt lieferte fette flüchtige Säuren und einen die Jodoformreaction zeigenden Körper. Eiweifsfreier *Leim* giebt unter den obigen Umständen weder Phenol noch Indol, auch Eiweifskörper und Peptone sind nicht unter seinen Zersetzungsproducten.

J. Stolnikoff (2) stellte Versuche über die Wirkung von *Galle* auf die Fäulnifs von *Fibrin* und *Fett* an, die die Frage lösen sollten, ob nicht der Darminhalt bei Abwesenheit von Galle schneller in Fäulnifs übergehe. Gemenge von 1) Galle und Wasser, 2) Fibrin, Galle und Wasser, 3) Fibrin, Fett und Wasser, 4) Fibrin, Fett, Galle und Wasser wurden mit Wasser und Calciumcarbonat in ausgezogenen Kolben bei Sommertemperatur stehen gelassen. Das erste zeigte keine, das dritte die reichlichste, das vierte jedoch zuerst eine Gasentwicklung, wesentlich von Kohlensäure nebst etwas brennbarem Gase herrührend. Der untersuchte Inhalt der Kolben zeigte, dafs die Gallensäure in Cholalsäure, Taurin und Glycocoll gespalten, die Fette unter Bildung von Säuren gröfstentheils zersetzt waren. Die Galle kann also die Fäulnifs für einige Zeit verhindern, nicht jedoch aufheben und dürfte demnach hauptsächlich die Resorption der Stoffe im Darmkanal begünstigen.

J. Stolnikoff (3) fand als *Fäulnifsproducte* der *Leucinsäure* (10 g leucins. Calcium, 10 g Calciumcarbonat, 50 faules Fibrin in 1,2 l H_2O) Gase (hauptsächlich Kohlensäure, Methan und Wasserstoff), sodann Capronsäure, Butter- und Essigsäure.

(1) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 339. — (2) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 343. — (3) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 345.

v. Mering und Musculus (1) berichten vorläufig, dafs es Ihnen gelang, auch unter dem Einflufs von *Speichel* und *Pancreasferment* aus *Amylum* und *Glycogen Dextrin* und *Maltose* (2) zu erhalten, welch zweites Ferment gleichzeitig auch *Traubenzucker* bildet.

J. Munk (3) hat in der Erwägung, dafs die meisten thierischen Processe wahrscheinlich auf eine Hydration von Anhydriden reducirbar sind, eine Reihe von physiologisch interessanten Körpern der Einwirkung von Wasser unter erhöhtem Druck und Temperatur unterzogen, um zu ersehen, ob die Producte gleich jenen der fermentösen Spaltung sind. *Amylum* wird wie bekannt durch Wasser bei 170° in Dextrin und Zucker übergeführt, die Bildung des Dextrins geht nun schon unter 140° C. vor sich, bei 140° wird es theilweise in Traubenzucker umgewandelt, bei 150 bis 160° ist fast nur mehr Traubenzucker im Rohr enthalten. *Traubenzucker* auf 170 bis 180° erhitzt färbt sich zwar sehr dunkel, ist aber noch im Wesentlichen intact, bei 200° enthält die mit kohligen Massen erfüllte Lösung einen kräftig reducirenden, nicht mehr gährungsfähigen Körper. Ameisensäure konnte nicht nachgewiesen werden, wohl aber scheint etwas Brenzcatechin gebildet worden zu sein. Hieraus geht hervor, dafs bei Spaltung von zuckerliefernden Substanzen bis 180° erhitzt werden kann. *Glycogen* wird bei 140 bis 150° theilweise, bei 160° vollständig zu gährungsfähigem Zucker verwandelt. In ersterem Falle wird gleichzeitig ein dem *Erythrodextrin* ähnlicher Körper gebildet. O. Nasse's *Ptyalose* (4) scheint unter den Zersetzungsproducten nicht anwesend zu sein. *Milchzucker* geht bei 170° in leicht gährungsfähigen, aufserordentlich reducirenden Zucker (5) über, der bei 180° nicht mehr, dafür aber eine reducirende Substanz nachweisbar ist, die dem Brenzcatechin ähnelt.

(1) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 395. — (2) Siehe JB. f. 1876, 837, 1146, 1147; f. 1874, 884; f. 1872, 771. — (3) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 357. — (4) Pflüger's Arch. 1877, **14**, 476. — (5) Fudakowski hat übrigens nachgewiesen, dafs die Lactose ein Gemenge von Traubenzucker und Galactose ist. Siehe JB. f. 1876, 841.

Bei etwa 40° wird *Milchzucker* durch *Magensalzsäure* (0,3 Proc. Salzsäure und wirksamer Glycerinauszug eines Schweinemagens) nicht invertirt. *Gummilösung* (Arabinsäure) auf 150 bis 160° erhitzt liefert unter Kohleabscheidung einen reducirenden, nicht gährungsfähigen Zucker (Brenzcatechin konnte hier nicht nachgewiesen werden), *Salicin* bei derselben Temperatur Saligenin, Zucker und etwas Saliretin; bei 170° ist die Spaltung vollkommener, dann aber auch die Saliretinbildung reichlicher. *Amygdalin* wird bei 150° gespalten, Benzaldehyd und Zucker sind leicht nachweisbar, es konnte aber Blausäure nicht nachgewiesen werden und auch Ammoniumacetat war nur in Spuren vorhanden. *Hippursäure* liefert bei 170 bis 180° Benzoësäure und Glycocoll; unter den Spaltungsproducten der *Glycocholsäure*, die erst bei 200° in erheblicher Menge angegriffen wird, konnte Glycocoll, Dyslysin und etwas Cholalsäure nachgewiesen werden. Munk glaubt, dafs nachdem überhitztes Wasser dieselben Spaltungsproducte erzeugt, die Fermente liefern, dafs umgekehrt aus den durch ersteres Agens erhaltbaren Reactionsproducten auf das im Organismus geltende chemische Verhalten eines Körpers geschlossen werden darf.

J. Jeanneret (1) veröffentlicht eine umfangreiche Arbeit über die Zersetzung von *Gelatine* und *Eiweifs* bei Luftabschlufs durch Einwirkung der geformten *Pancreasfermente*. Es seien hier die Resultate derselben in der vom Verfasser bewerkstelligten Zusammenfassung angeführt und bezüglich der interessanten Details auf die Originalabhandlung verwiesen. Die Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen und der Kohlehydrate durch die Bacterien des Pancreas ist ebensowohl bei Luftabschlufs wie bei Luftzutritt möglich, in ersterem Falle ist zur vollständigen Zersetzung aber nahezu die sechsfache Zeit nöthig. Die gebildeten einfacheren chemischen Verbindungen sind der Qualität nach gleich, der Quantität nach wenig verschieden. Bei Luftabschlufs tritt *Tyrosin* aus Eiweifs nach 29 tägiger, *Leu-*

(1) J. pr. Chem. [2] 15, 353.

cin aus Gelatine nach 11 tägiger Versuchsdauer auf, während diese Körper bei Luftzutritt nach derselben Zeit nicht erhaltbar waren; ein Beweis, dafs bei Luftabschlufs die Oxydationsvorgänge viel schwächer sind. Bei der Gelatinefäulnifs entstehen von Kalilauge nicht absorbirbare Gase in nur minimaler Menge, die aus beiden faulenden Substanzen entwickelten Gase werden fortschreitend immer reicher an Kohlensäure. Die Pancreasbacterien sind *Anaërobien* d. h. sie existiren und entwickeln sich auch bei Luftabschlufs; zur vollständigen Entwicklung der sogenannten *Köpfchenbacterien* ist Luft gar nicht, wohl aber die Gegenwart stickstoffhaltiger Substanzen nothwendig.

A. Béchamp und G. Eustache (1) untersuchten Eier, die zuerst längere Zeit im Sand eingegraben in einem Keller, dann durch 16 Tage unter Wasser aufbewahrt worden waren, welch letzteres sich hierbei mit einer Schimmelschichte überzogen hatte. Sie fanden, dafs die Eierschale undurchdringlich sei für Infusorien jeglicher Art, nicht aber für schleimige Substanzen, die auch durch die äufserste Eihaut gehen und an deren Innenseite sich ausbreiten. Letztere gehen durch die Hülle des Eigelbs nicht durch und bewirken eine Art Gährung im Ei, die von dem gewöhnlich Faulen des letzteren ganz verschieden ist. Das Eiweifs wird sauer, Schwefelwasserstoff nicht, aber ein aromatischer Geruch entwickelt. Im Eigelb wurden zuweilen Bacterien angetroffen, die aber nicht von Aufsen eingedrungen, sondern durch Umwandlung von Mikrozymen entstanden sind.

W. Gayon (2) bemerkt hierzu, dafs Er obiges Verhalten des Hühnereies schon 1875 (3) constatirt habe und wendet sich sodann gegen die von Béchamp und Eustache beschriebene Umwandlung der Mikrozymen in Bacterien. Die beiden Letzteren erwidern (4).

E. J. Maumené (5) bestimmte die gasförmigen Zersetzungsproducte des Strafsenkothes (6), der auf der Seine vermittelst

(1) Compt. rend. **85**, 854. — (2) Compt. rend. **85**, 1074. — (3) JB. f. 1875, 1114. — (4) Compt. rend. **85**, 1290. — (5) Compt. rend. **85**, 222. — (6) des immondices.

Barken verführt wird und fand in jenen Kohlensäure und Alkohol, weshalb Er eine alkoholische Gährung annimmt. Bei reichlichem Auftreten von Fischüberresten, solchen von Crustaceen u. dgl. nahm Er u. a. auch Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Sulfhydrat. dann Aminbasen, der Zusammensetzung nach Aethyl-, Butyl- und Amylamin, wahr.

P. Cazeneuve und Ch. Livon (1) haben eine Reihe von Versuchen über die Umwandlung des Harnstoffs im Harne in Ammoniumcarbonat und über die Bildung von Organismen in jenem derart angestellt, dafs sie mit und in der Harnblase von Hunden, die unverletzt entnommen wurde, operirten. Ihre Versuche bestätigen Pasteur's (2) Anschauungen und widerlegen insbesondere die Behauptungen Bastian's (3) bezüglich der Bildung von Organismen im Harn.

V. Feltz (4) wiederholte frühere (5) Versuche über die Einwirkung *comprimirter Luft* und desgleichen *Sauerstoff* auf die *Organismen* des putriden Blutes bei höheren Pressionen u. z. bis 28 Atmosphären, und fand, dafs das Blut von seinen septischen Eigenschaften unter genannten Verhältnissen nichts verliert, dafs *Luft* gar keine, reiner Sauerstoff unter hohem Drucke eine solche nur auf *Vibrionen* und bâtonnets oscillants ausübt, die er tödtet, nicht aber auf Cocco-Bactéries, die er unverändert läfst. Die in dem Versuchsblut enthaltenen Organismen pflanzten sich, ins Blut von Thieren gebracht, leicht fort. Feltz hält es für ausgemacht, dafs die toxischen Wirkungen des faulenden Blutes von organisirten und nicht etwa von diastatischen Fermenten herrühren.

In einer zweiten Abhandlung (6) weist Feltz weiter nach, dafs auch *Chloroform*, sei es im tropfbaren oder im gasförmigen Zustande angewandt, keinen Einflufs auf das *septische* Verhalten des faulenden *Blutes* und die in ihm enthaltenen *Bacterien* ausübt.

(1) Bull. soc. chim. [2] **28**, 454; Compt. rend. **85**, 571. — (2) JB. f. 1876, 944. — (3) JB. f. 1876, 943. — (4) Compt. rend. **85**, 163. — (5) JB. f. 1875, 872. — (6) Compt. rend. **85**, 350.

V. Feltz (1) hat durch neuerliche, mit dem Blut einer typhösen Kranken angestellte Versuche constatirt, dafs das typhöse Blut Keime enthält, die fähig sind sich fortzupflanzen unter Bedingungen, bei denen ein Zutritt fremder Organismen ausgeschlossen ist, nachdem andere (2) Versuche lehrten, dafs im faulenden Blute kein lösliches Ferment enthalten ist, dafs jenes nicht bei Temperaturen unter 100°, wohl aber bei 150° seine Infectionseigenschaften vollkommen verliert und die toxischen Wirkungen desselben nur auf Keime zurückzuführen sind.

P. Bert (3) hat im putriden Blute Keime beobachtet, die gegen Alkohol, sowie gegen comprimirten Sauerstoff (4) überaus widerstandsfähig sind.

C. Kosmann (5) gewann aus einer ganzen Reihe von *Pflanzen* verschiedenster Familien ausnahmslos ein eigenthümliches *Ferment* in der Weise, dafs Er die zerkleinerten frischen oder getrockneten Pflanzentheile 12 Stunden mit kaltem Wasser digerirte, die Flüssigkeit sodann bei 30° auf ein Viertel eindampfte und endlich mit dem dreifachen Volum Alkohol (90 Proc.) versetzte. Der ausgeschiedene weifse Niederschlag in wenig Wasser gelöst, vom ungelösten Pflanzenalbumin durch Filtration getrennt, abermals mit Alkohol niedergeschlagen, dann bei 20° getrocknet, erscheint sodann als amorphe durchscheinende, schwach bräunliche Masse, die leicht löslich in Wasser ist, von kochendem jedoch zersetzt wird, die mit Jod sich nicht blau färbt und stickstoffhaltig ist. Diefs Ferment invertirt in der Kälte Rohrzucker vollständig innerhalb wenig Tagen, eben so führt es Stärkekleister oder selbst in Wasser vertheilte Stärke in Dextrin und Glucose über und spaltet Salicin in Saligenin und Glucose. (Zu diesen Versuchen wurde das Ferment aus Triticum pinnatum angewendet.) Bezüglich der Digitalisarten fand Er, dafs die Menge des Fermentes vor der Blüthe weit gröfser (3,158 Proc.)

(1) Compt. rend. **85**, 1288. — (2) Compt. rend. **84**, 789, 953, 1324. — (3) Compt. rend. **85**, 293. — (4) JB. f. 1876, 952. — (5) Bull. soc. chim. [2] **27**, 251.

als nach derselben ist (0,3 Proc.) .Das Ferment wird, indem es die entsprechende Transformation bewirkt, zersetzt und in unlöslichen Flocken abgeschieden. Diefs Ferment dürfte in allen Pflanzen auftreten und ihm eine Reihe von Zersetzungserscheinungen zuzuschreiben sein. Ganz ähnliche Umwandlungen können aber auch ohne Anwendung fermentöser Substanzen herbeigeführt werden. Ein Kupfercylinder und einige Eisenbleche mit Wasser und gepulverter Stärke zusammengebracht bewirken schon nach 17 Stunden die Umwandlung in Dextrin und Glucose, die nach mehreren Tagen weit vorgeschritten ist, während sich Eisenhydroxyd abscheidet. Ganz dasselbe geschieht, wenn Eisen allein angewendet wird. Gleichzeitig wird aber auch Buttersäure, vielleicht nach der Gleichung

$$2\,C_6H_{12}O_6 = 3\,C_4H_8O_2 + 6\,O$$

gebildet. Stärkekleister wird eben so umgewandelt wie Stärkepulver, nur tritt Buttersäure hier nicht als Umwandlungsproduct auf. Salicin, Wasser und Eisenblech sich selbst überlassen liefern unter Eisenhydroxydabscheidung Saligenin und Glucose, manchmal aufserdem Buttersäure; Rohrzucker unter denselben Verhältnissen ein Eisenglucosat.

Th. Schlösing und A. Münz (1) haben unzweideutige Beweise für die Anschauung gefunden, dafs die Oxydation des Ammoniaks in Salpetersäure in Wässern nur unter dem Einflufs von Organismen vor sich gehe. Durch ein Gemisch von calcinirtem Quarzsand mit etwas pulverigem Aetzkalk wurde unreines Wasser (Kanalflüssigkeit? (2)) filtrirt. Anfänglich enthielt das Filtrat gerade so viel Ammoniak wie der Aufgufs, bald aber nahm letzteres ab und der Salpetersäuregehalt wuchs. Die Oxydation konnte aber vollkommen verhindert werden, wenn Chloroformdämpfe in das Innere des Filters geleitet wurden.

A. Müller (3) macht mit Hinweis auf obige Mittheilung von Th. Schlösing und A. Münz aufmerksam, dafs Er die

(1) Compt. rend. 84, 301; Monit. scientif. [3] 7, 434. — (2) l'eau d'egout. — (3) Ber. 1877, 789.

Ansicht, die Nitrification sei Fermentwerk, schon früher (1) wiederholt verfochten habe.

Nach G. Polli (2) übertrifft die antiseptische Wirkung der Borsäure (3) jene der Sulfite und ist gleich jener des Phenols. Sie kann zur Conservirung von Speisen, Urin, auch diabetischem Blut, kann zur Desodoration und zur Desinfection von Wunden verwendet werden. Auf den menschlichen Organismus übt sie bei interner Anwendung keinerlei anomale Wirkung aus, der nach ihrem Genusse gelassene Harn bleibt lange sauer und ohne Zersetzung.

Laujorrois (4) findet, dafs *Kaliumdichromat* (5) im 100-fachen Gewicht Wasser gelöst auch an freier Luft jede Keimbildung in organischen Stoffen verhindere; Bier wird bei Zusatz von $^1/_{1000}$ desselben nicht sauer, Fleisch erhalten, aber auch für Hunde ganz ungeniefsbar. Laujorrois empfiehlt es zur Präparation und Aufbewahrung anatomischer Präparate.

(1) Offic. Ber. über Reinigung und Entwässerung Berlins, Heft XII, 605 u. 616; dann Nobbe's landw. Vers.-Stat. im Band 16. — (2) Ber. 1877, 1382 (Corresp.) aus Annali di Chimica applicata alla medicina. — (3) Siehe JB. f. 1876, 955. — (4) Compt. rend. 84, 625. — (5) JB. f. 1876, 955.

Analytische Chemie.

Allgemeines.

Boussingault (1) legt der französischen Academie ein Werk von A. Ronna, betitelt „*Rothamsted*" vor.

J. N. Lockyer (2) legt der *Royal Society* den ersten Abschnitt einer *Karte* des *Sonnenspectrums* vor.

W. M. Hutchings (3) verwendet *Aluminiumplatten* in der Löthrohranalyse.

W. A. Rofs (4) kritisirt die Abhandlung von E. J. Chapman (5) über *Löthrohrreactionen*.

Auf eine Arbeit von J. Landauer (6) über *Löthrohranalyse* sei verwiesen.

R. Ulbricht (7) mahnt zur Vorsicht beim Einkaufe von Gewichten aus *Bergkrystall*.

Die von J. W. Brühl (8) modificirte Hofmann'sche Methode der Dampfdichtebestimmung ist auch anderen Orts (9) erwähnt worden.

(1) Compt. rend. **84**, 201. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **25**, 546. — (3) Chem. News **36**, 208 und 217. — (4) Chem. News **35**, 50 und 99. — (5) JB. f. 1876, 961. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 385. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 464; Ber. 1877, 129. — (8) JB. f. 1876, 25. — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 74.

Die Abhandlung von A. Wagner (1) über die *Explosionsgrenzen* von Gemengen *brennbarer Gase* mit atmosphärischer *Luft* ist auch anderen Orts (2) erwähnt worden.

A. Mitscherlich (3) versteht unter dem *Verbrennungspunkt eines Körpers* (4) die Temperatur, bei welcher derselbe zuerst freien Sauerstoff aufnimmt, einerlei, ob er dabei nur oxydirt, oder dabei zugleich gespalten wird. Der Verbrennungspunkt läfst sich auf drei verschiedene Weisen feststellen, entweder durch die mittelst Auge und Ohr wahrnehmbaren Entzündungen, oder durch das Zurücktreten der Flüssigkeit in einem geeignet angebrachten Rohr, oder durch das Auftreten eines Verbrennungsproductes. Betreffs der Anordnung des Apparats und der Ausführung der Methode sei auf die Abhandlung verwiesen.

C. Heisch, W. C. Young und G. W. Wigner (5) berichten über die *Verbrennungsproducte des Kohlengases.*

F. Frerichs (6) schlägt zur *Analyse der organischen Verbindungen* ein Verfahren vor, welches in einem Versuch Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff zu bestimmen gestattet. Die mit Quecksilberoxyd vermischte Substanz wird in einer luftleeren Röhre erhitzt. Die entwickelten Gase werden nach beendigter Operation getrocknet, in ein Eudiometer übergeführt und in geeigneter Weise untersucht. Das gebildete Wasser wird durch Phosphorsäureanhydrid gebunden.

P. Casamajor (7) macht auf die *Fehler* aufmerksam, welche der *Titrationsmethode* in Folge verschiedener Temperaturverhältnisse anhaften und entwirft eine Correctionstabelle.

G. Lunge (8) berichtet über die *Verzögerung* von *chemischen Reactionen* durch *indifferente Substanzen.* Als Beispiele werden die Einwirkung eines Gemenges von syrupdickem Gly-

(1) J.B. f. 1876, 101. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 129. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 67. — (4) JB. f. 1874, 59. Es ist hier nur die Rede von dem Verbrennen der Körper beim Erhitzen im Sauerstoffstrome. — (5) Anal. 2, 133 u. 135 u. 138. — (6) Ber. 1877, 26. — (7) Chem. News 35, 160 u. 170; Am. Chemist 7, 249. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 96.

cerin und rauchender Salzsäure auf Ultramarin, Eisen u. s. w. angeführt.

A. Berthelot(1) bespricht in der unten gegebenen Quelle Seine in diesen Berichten (2) schon mehrfach behandelten *gasanalytischen Methoden.*

A. Berthelot (3) berichtet über die Fortschritte, welche die *Gasanalyse* durch die Anwendung des Broms gemacht hat.

R. Popper (4) beschreibt ein Verfahren zur *quantitativen Bestimmung von Niederschlägen*, welches *das Auswaschen und Trocknen* derselben umgeht. Die spec. Gewichte des gefällten Niederschlags und der Lösung, in welcher die Fällung vorgenommen worden ist, müssen bekannt sein. Die Gleichung $x = \frac{S}{S-s}$ (G-g) ergiebt das Resultat. In derselben bedeutet G das Gewicht eines Pyknometers sammt Lösung und Niederschlag, g das Gewicht des Pyknometers sammt Lösung, S das spec. Gewicht des Niederschlags, s das spec. Gewicht der Lösung, in welcher sich der Niederschlag nach dem Ausfällen befindet. Zur Ausführung der Methode sind erforderlich ein eigenthümlich construirter Heber und ein nicht zu kleines Pyknometer. Das Verfahren dürfte für technische Zwecke hinreichend genau sein.

J. P. Cooke (5) berichtet über eine neue Art der *Filtration*, in welcher die Flüssigkeiten nach oben geprefst werden, anstatt wie sonst nach unten abzulaufen und beschreibt einige zu diesem Zwecke dienende Apparate. Das neue Verfahren empfiehlt sich, wenn mit grofsen Mengen Material gearbeitet wird.

W. Ostwald(6) bestimmt das spec. Gewicht zur *Ermittelung des Verhältnisses*, in welchem sich *zwei Säuren* in eine *Basis* theilen, wenn alles gelöst bleibt.

(1) Monit. scientif. [3] **7**, 651. — (2) JB. f. 1876, 964. — (3) Ann. chim. phys. [5] **12**, 297. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 157. — (5) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences **12**, 124. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 459.

A. Berthelot (1) berichtet über das Verhalten der *Säuren gegen Lackmusfarbstoff.*

Nach W. Clayden und Ch. T. Heywon (2) besitzt der Funken einer Inductionsspirale, welcher zwischen Electroden aus metallischem *Indium* überspringt, ein *Spectrum mit 16 Linien.*

Nach F. Stolba (3) lassen sich *Platintiegel* leicht *reinigen,* wenn ein Gemisch gleicher Theile Borfluorkalium und Borsäure darin geschmolzen wird.

F. Frerichs (4) verfertigte eine *Tabelle* für die *volumetrische Stickstoffbestimmung.* Dieselbe ist so angelegt, dafs eine einfache Multiplication der den gefundenen Cubikcentimetern Stickstoff entsprechenden Zahl mit einem Coëfficienten, zu dessen Ableitung Temperatur, Tension des Wasserdampfes und Barometerstand diente, das Gewicht des Stickstoffs ergiebt.

A. R. Leeds (5) schlägt die Verwendung von *Chlorcalcium* und *Chlormagnesium* in der *Spectroskopie* vor.

J. Mactear (6) beschreibt eine Methode zur Controle der *geschwefelten Gase,* welche bei der Schwefelsäurefabrikation entweichen. Zur Ausführung des Verfahrens sind erforderlich eine Sprengel'sche Pumpe, ein Absorptionsapparat und ein Mafsgefäfs zur Messung des Volumens des nicht absorbirbaren Gases.

V. Goldschmidt (7) beschreibt in ausführlicher Weise eine Methode zur *Feststellung des Gewichtes kleiner Silber- und Goldkörner* mit Hülfe des *Mikroskops.*

V. Goldschmidt (8) benutzt das *Mikroskop* zur Ermittelung der *Zusammensetzung von Gold- und Silberlegirungen.*

Nach F. W. Clarke (9) lassen sich viele *Mineralien* leicht *aufschliefsen,* wenn das feine Pulver mit der dreifachen Menge

(1) Ann. chim. phys. [5] **9**, 1; Zeitschr. anal. Chem. 1877, 475. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 473; Phil. Mag. [5] **3**, 387. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 95. — (4) Tabelle f. d. Göttinger Laboratorium. — (5) Am. Chemist **7**, 326. — (6) Chem. News **36**, 49. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 434. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 449. — (9) Sill. Am. J. **13**, 290.

Kochsalz vermischt, das Ganze mit 12 bis 15 Theilen sauren Kaliumsulfats bedeckt und zusammengeschmolzen wird.

H. C. Bolton (1) berichtet über die Anwendung *organischer Säuren* zur Aufschliefsung der Mineralien.

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen.

A. Lévy (2) bestimmte den *Ozongehalt* der *Luft* zu Montsouris.

F. Stohmann (3) veröffentlicht eine Abhandlung über *Wasserbestimmungen* mit Hülfe des Respirationsapparats.

Nach J. B. Britton (4) ist in den *Steinkohlen das Wasser* entweder chemisch oder nicht chemisch gebunden. Nicht alle Kohlensorten nehmen in fein gepulvertem Zustande Sauerstoff auf. Künstlich getrocknete Kohlen sind äufserst hygroskopisch. Es erweist sich als unzulässig, auf den Wassergehalt einer Kohle aus dem Gewichtsverluste, welchen dieselbe bei 100° C. erleidet, zu schliefsen.

Nach J. König und L. Mutschler (5) besitzt die Methode von P. Schützenberger (6) zur Bestimmung des in *Wasser gelösten Sauerstoffs* einige Uebelstände. Zunächst ist die Titerflüssigkeit (hydroschwefligsaures Natron, ammoniakalische Kupferlösung und Indigolösung) von allzu geringer Beständigkeit, dann giebt es kein bequemes und sicheres Mittel zur Feststellung ihres Wirkungswerthes. Die Mohr'sche Methode, nach welcher der Sauerstoff durch eine ammoniakalische Lösung von Eisenoxydul weggenommen und dessen Ueberschufs mit Chamäleon zurück titrirt wird, giebt genauere Resultate und läfst sich rasch ausführen. Je nach der Jahreszeit enthalten

(1) Chem. News **36**, 249. — (2) Compt. rend. **85**, 42. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 281. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 501. — (5) Ber. 1877, 2017. — (6) Schützenberger und Risler, JB. f. 1873, 981.

die Brunnenwasser verschiedene Mengen Sauerstoff (2,9 bis 4,8 Proc. im Liter).

L. Sipöcz (1) berichtet über die Bestimmung des *Wassers in Silicaten* (2) durch Aufschliefsen mit kohlensaurem Alkali. Das mit etwa der vierfachen Menge trockenen kohlensauren Natronkali's gemengte Silicat wird in ein Platinschiffchen gebracht, welches mit einem übergreifenden Deckel versehen ist und in die Mitte eines Platinrohres von 40 cm Länge und 17 mm innerem Durchmesser eingeschoben wird. Um die Röhre zu trocknen wird sie zunächst auf 130° erhitzt und ein trockener Luftstrom durchgeleitet. Nach etwa einer Stunde wird die Röhre in den Verbrennungsofen eingelegt und die Mischung ausgeglüht. Ein Strom getrockneter Luft streicht hierbei fortwährend durch die Röhre. Das entweichende Wasser wird in einer Absorptionsröhre, welche mit Glasstücken beschickt ist, die mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet sind, zurückgehalten.

Nach O. Hehner (3) ist es von besonderer Wichtigkeit, *Wasser* unmittelbar nach der Probenahme zu analysiren. Bei längerem Aufbewahren desselben erleiden nicht allein die etwa darin befindlichen organischen Materien eine Veränderung, sondern es entweicht auch sehr viel aufgelöstes Ammoniak. Ueber dieselbe Erfahrung berichten auch M. M. P. Muir (4) für J. M. Muir (4) und der Letztere für sich. Hierzu macht J. A. Wanklyn (5) einige Bemerkungen.

W. H. Watson (6) untersucht den *Einflufs des Seewassers auf Blei- und Kupferfolien* (7). Die Löslichkeit des Blei's in denselben ist eine aufserordentlich geringe. Sie erreicht nach einiger Zeit ein Maximum, geht aber hierauf schnell zurück und wird bald unmerklich. Kupferstreifen werden dagegen von vorn herein rasch angegriffen. Das Maximum der Löslichkeit ist indessen nach kurzer Zeit erreicht, da sich eine grün gefärbte Verbindung

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **76**, 51. — (2) Ludwig, JB. f. 1875, 1281. — (3) Anal. **2**, 177. — (4) Chem. News **35**, 94 u. 264. — (5) Chem. News **35**, 114. — (6) Chem. News **35**, 192. — (7) Vgl. JB. f. 1876, 255 und f. 1875, 214.

auf dem Kupfer niederschlägt und dasselbe gegen den weiteren Einflufs des Wassers schützt.

G. Rosenthal (1) benutzt Wasserstoffsuperoxyd zur Fällung des *Mangans* in essigsaurer Lösung. Man fällt in der Wärme und neutralisirt, wenn nöthig, mit Ammoniak vorsichtig. Das Mangan fällt als Superoxyd nieder. Hat man auf Eisen Rücksicht zu nehmen, so wird dieses vorher durch essigsaures Natron ausgefällt.

H. Pellet (2) findet, dafs *Salzsäure* mit *Silberlösung* auch bei Anwesenheit von Arseniten, Arsenaten, Phosphaten und Fluoriden titrimetrisch bestimmt werden kann,. wenn Kaliumdichromat als Indicator verwendet wird.

Die Säureamide nehmen bei der Behandlung mit anorganischen Säuren Wasser auf und gehen in Ammoniaksalze über, auf welche salpetrige Säure keine Wirkung ausübt. Dieses Verhalten veranlafst E. Schulze (3), die von R. Sachsse (4) beschriebene Methode zur Bestimmung des *Stickstoffs* in *organischen Substanzen* zu modificiren.

G. Musso (5) stellt die Resultate einer gröfseren Anzahl von *Stickstoffbestimmungen* (6) zusammen, welche nach den Methoden von Dumas und von Will und Varrentrapp ausgeführt wurden. Zur Untersuchung wurden Milch und Milchproducte verwendet. Die nach der Will-Varrentrapp'schen Methode ausgeführten Analysen lieferten stets zu niedrige Werthe.

Nach E. H. Jenkins (7) wird *Ammoniak* von *Anhydrit*, *natürlichem Gyps*, sowie *gefälltem schwefelsaurem Kalk* weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 50° absorbirt. Letztere beiden Substanzen absorbiren kleine Mengen Ammoniak bei erhöhter Temperatur und zwar steht die Aufnahme im directen Verhältnisse zum Wasserverlust.

(1) Dingl. pol. J. **225**, 154; Chem. News **36**, 147. — (2) Bull. soc. chim. [2] **28**, 68. — (3) Landw. Vers.-Stat. **20**, 117. — (4) JB. f. 1872, 923. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 406. — (6) Dieser JB. S. 1038. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 100.

C. Makris (1) findet in der *Dissociation* und in der *Verbrennung des Ammoniaks* zwei Fehlerquellen (2) des Will-Varrentrapp'schen Verfahrens. Sie lassen sich umgehen, wenn die Analyse bei dunkler Rothgluth und langsam ausgeführt wird, damit das Ammoniak in genügender Verdünnung über den Natronkalk streicht und es schliefslich anstatt durch Luft durch ein indifferentes Gas verdrängt wird.

A. Lévy (3) berichtet über den *Ammoniakgehalt* der *Luft* und des *Regenwassers* zu Montsouris.

A. Houzeau (4) verwendet zur *Erkennung* und *Bestimmung* des *Ammoniakgehaltes* der *Wässer* eine zu dem Zweck eigens präparirte Lackmustinctur von äufserster Empfindlichkeit (rouge vineux stable). Einige Tropfen dieser Lösung werden dem Wasser zugesetzt. Bei Anwesenheit von Ammoniak wird das Wasser blau gefärbt. Dasselbe wird hierauf mit einer Säure von bekanntem Gehalte titrirt, bis es eine bestimmte rothe Farbe angenommen hat. Die Mengen der freien *fixen Alkalien*, welche in einer Flüssigkeit enthalten sind, berechnet Houzeau aus der Menge Ammoniak, welche die Flüssigkeit beim Kochen mit Salmiak entwickelt.

Nach W. Meyeringh (5) läfst sich *Hydroxylamin* mit Jodlösung titriren, wenn die hierbei entstehende Jodwasserstoffsäure entweder mit Natriumphosphat oder mit Magnesia neutralisirt wird. — Bei 80 bis 90° werden Hydroxylaminsalze durch Ferrisulfatlösung vollkommen oxydirt. Die Bestimmung des erzeugten Eisenoxyduls mit Chamäleonlösung führt zu scharfen Resultaten. — Das Hydroxylamin läfst sich auch mit Fehling'scher Lösung quantitativ oxydiren, hierbei wird die Lösung der Base in siedende Fehling'sche Lösung eingetröpfelt. — Chromsäure kann zur quantitativen Bestimmung des Hydroxylamins nicht verwendet werden.

(1) Ann. Chem. **184**, 371; Zeitschr. anal. Chem. 1877, 249. — (2) Dieser JB. S. 1037; Musso, JB. f. 1876, 977. — (3) Compt. rend. **84**, 273 und 1335. — (4) Compt. rend. **84**, 551 und **85**, 152; Ann. chim. phys. [5] **12**, 481. — (5) Ber. 1877, 1940.

G. Lunge (1) berichtet über die Bestimmung der *Salpetersäure* und der *salpetrigen Säure*. Die Pelouze'sche Methode (2) der Salpetersäurebestimmung lieferte die besten Resultate. Lunge bereitet künstlich *Nitrose*, indem Er mit besonderer Vorsicht 5 g absolut reines salpetrigsaures Silber in 500 ccm reiner Schwefelsäure von 1,842 spec. Gewicht auflöst. Indem ein gemessenes Volum dieser Lösung in eine bekannte Menge verdünnter Chamäleonlösung wurde einfliefsen lassen, konnte ihr Gehalt an salpetriger Säure bestimmt werden. Liegt ein Gemenge von salpetriger Säure und Salpetersäure vor, so operirt man in folgender Weise. Zunächst wird die salpetrige Säure mit Chamäleon oxydirt, alsdann wird ein gemessenes Volum Eisenlösung von bekanntem Gehalt zugefügt und wie bei der Bestimmung der Salpetersäure verfahren. Die Differenz der jetzt verbrauchten Zahl an Cubikcentimeter Chamäleonlösung und der 1½fachen Zahl an Cubikcentimetern Chamäleon, welche zuerst für die Oxydation der salpetrigen Säure verbraucht worden sind, ergiebt die Menge der Cubikcentimeter Chamäleon, welche der ursprünglich vorhanden gewesenen Salpetersäure entsprechen.

Die Angaben von L. Carius (3) über die geringe Empfindlichkeit der von Schönbein (4) vorgeschlagenen Methode zum Nachweise von Spuren von *Salpetersäure*, veranlassen F. H. Storer (5) zu deren experimentellen Prüfung. Die Reaction erweist sich nach diesem als sehr empfindlich. Sie wird beeinträchtigt durch Spuren von Wasserstoffsuperoxyd, welches bei Behandlung von Wasser mit Zinkamalgam in Gegenwart von Luft entsteht. Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd erfolgt auch, wenn neutrale Nitratlösungen mit Zink oder Cadmium reducirt werden. Sie läfst sich vermeiden, wenn die Reduction in schwach sauren heifsen Lösungen erfolgt. Wird hierbei ein Liebig'scher Kühler verwendet, so ist ein Verlust an Salpetersäure nicht zu befürchten.

(1) Ber. 1877, 1073; Dingl. pol. J. **225**, 182 u. 284; Chem. News **36**, 145. — (2) JB. f. 1847 u. 1848, 958. — (3) JB. f. 1874, 216. — (4) JB. f. 1861, 154. — (5) Chem. News **36**, 115 u. 133.

R. Warington (1) giebt einen ausführlichen Bericht über die Bestimmungsmethode der *Salpetersäure* mittelst *Indigo*. Die Methoden von Boussingault (2) und von Marx (3) werden erwähnt. Die letztere Methode leidet an dem Uebelstande, daſs die Indigomenge, welche von Salpetersäure bei Gegenwart von Vitriolöl oxydirt wird, sehr variirt. Werden genügende Mengen Indigo mit Salpetersäure allein behandelt, so erfolgt lebhaftere Oxydation, als wenn gleichzeitig Schwefelsäure zugegen ist. Der Indigoverbrauch wird von der Menge der zugesetzten Schwefelsäure beeinfluſst und nimmt im Allgemeinen mit der Zunahme dieser Säure ab. Dieser Nachtheil läſst sich durch Temperatursteigerung beseitigen. Das Ende der Reaction wird an dem Eintreten einer braunen Färbung erkannt, welche beim Verdünnen der Flüssigkeit in Gelbgrün übergeht. Auch die Stärke der Salpetersäure beeinfluſst das Resultat. Je stärkere Salpetersäure und je weniger Schwefelsäure verwendet wird, um so genauer ist das Resultat. Sind in der zu prüfenden Flüssigkeit Chloride enthalten, so wird etwas weniger Indigo verbraucht. Zugleich ändert sich die Farbe der Flüssigkeit, indem sie durch Gold in glänzendes Grün übergeht. Organische Substanzen üben einen nachtheiligen Einfluſs aus auf den Verlauf der Reaction.

J. M. Eder (4) berichtet in einer sehr ausführlichen Arbeit über einige Methoden zur *Bestimmung der Salpetersäure*. Die Salpetersäure kann nach zwei Richtungen hin quantitativ bestimmt werden, durch Feststellung ihres Oxydationswerthes und durch Ueberführung in ihre Reductionsproducte, Stickoxyd und Ammoniak. Wird das Nitrat durch überschüssiges Eisenchlorür nach der von Fresenius (5) modificirten Pelouze'schen (6) Methode zersetzt und das noch unzersetzt vorhandene Eisenoxydul bestimmt, so werden recht gute, in der Regel etwas zu hohe Werthe erhalten. Eben so gute Resultate lassen sich bei

(1) Chem. News **35**, 45 u. 57. — (2) JB. f. 1858, 599. — (3) JB. f. 1868, 845. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 267. — (5) JB. f. 1858, 599. — (6) JB. f. 1847 u. 1848, 958.

Verwendung von Eisenoxydulsulfat erzielen, wenn gewisse Vorsichtsmafsregeln eingehalten werden. Diese bestehen vorzugsweise in der Herstellung einer bestimmten Concentration der Flüssigkeit und in der Verdrängung der Luft durch einen continuirlichen Strom Kohlensäure. Doch besitzt diese Modification der früheren gegenüber noch weitere Nachtheile, z. B. entweicht das Stickoxyd nur ungemein schwierig. Der Eisenvitriol kann durch eine abgewogene Menge schwefelsauren Eisenoxydulammoniaks ersetzt werden. Mit Chamäleon wird das überschüssige Eisenoxydul titrirt. Bei Anwendung von Vitriol ist es zur genaueren Erkennung des Endpunktes der Reaction vortheilhaft, Kaliumsulfat in die Lösung einzutragen. — Die Fresenius'sche (1) Methode der directen Bestimmung des bei der Oxydation entstandenen Eisenoxyds giebt gute Resultate. Die Salpetersäure läfst sich durch Titriren mit Eisenoxydullösung nicht bestimmen, weil sich die Endreaction nicht erkennen läfst, da sich Salpetersäure verflüchtigt und da dieselbe nur durch einen beträchtlichen Ueberschufs von Eisenvitriol zerstört wird. Sie kann aus der Menge Chromsäure, welche sie aus Chromoxyd zu bilden vermag, berechnet werden. Die Methode giebt sehr genaue Resultate, wenn das in einem Schiffchen befindliche Gemenge von Nitrat, Chromoxyd und Soda in einer Glasröhre unter beständigem Ueberleiten von Kohlensäure erhitzt wird und keine Basen zugegen sind, mit welchen die Chromsäure unlösliche Salze zu bilden vermag. Die Schlösing'sche (2) Methode führt auch bei Gegenwart von organischen Substanzen zu sehr guten Resultaten. Wird das Quecksilber, wie Reichardt (3) vorgeschlagen, durch luftfreie Natronlauge ersetzt, so erfährt die Genauigkeit der Methode nur geringe Einbufse. Auch die Methode von Schulze (4), nach welcher das Stickoxyd direct gemessen wird, liefert gute Resultate. Genauere Bestimmungen sind indessen nach der

(1) JB. f. 1861, 838. — (2) JB. f. 1854, 724. — (3) JB. f. 1870, 955. — (4) JB. f. 1870, 958.

Methode von Schlösing auszuführen, weil das Stickoxyd leicht durch indifferente Gase verunreinigt werden kann. Bessere Resultate lassen sich, jedoch ungemein schwieriger, erhalten, wenn salpetersaure Salze durch Erhitzen mit Chromoxyd und saurem kohlensauren Natron zersetzt werden und das entweichende Stickoxyd aufgefangen wird. Organische Stoffe sind in diesem Falle überhaupt ausgeschlossen. Nach folgendem Verfahren kann die Salpetersäure zu Ammoniak reducirt werden. Der aufrecht gerichtete Hals einer tubulirten, nicht allzu großen Retorte steht in Verbindung mit einem kleinen Kölbchen, dessen Kork doppelt durchbohrt ist. Durch die eine Bohrung geht ein von der Retorte kommendes Gasleitungsrohr, durch die andere ist ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr geführt, dessen aufsteigender Theil zu einer länglichen Kugel aufgeblasen ist. Der abwärts gerichtete Schenkel stellt die Verbindung mit einem Peligot'schen Kugelapparate her, welcher mit Normalschwefelsäure gefüllt ist. Durch den Tubulus der Retorte ist ein Trichterrohr geführt, welches mit einem Hahn versehen und dessen unteres Ende ausgezogen und umgebogen ist. Das Nitrat wird in die Retorte gebracht, mit Zinkeisenmischung vermengt, alsdann werden 50 ccm Kalilauge von 1,15 bis 1,25 spec. Gewicht zufließen lassen. Nach einstündigem Stehen in der Kälte wird die Flüssigkeit so lange erhitzt, bis in das Kölbchen 5 bis 10 ccm Flüssigkeit übergegangen sind und ein rascher Luftstrom durch den Apparat gesaugt. Durch den Luftstrom wird nicht allein alles Ammoniak weggeführt, sondern es wird auch das Schäumen der Flüssigkeit verhindert. Anstatt Zinkeisenmischung läßt sich auch Aluminium verwenden, weniger gut platinirtes Zink. Wird mit weingeistiger Kalilauge operirt, so kann auf Kosten der Genauigkeit rascher gearbeitet werden.

Nach S. W. Johnson (1) führt die Thorpe'sche Methode (2) der *Salpetersäurebestimmung in Nitraten* (durch Reduction) zu ganz ungenauen Resultaten. — Die von

(1) Sill. Am. J. [3] **12**, 260. — (2) JB. f. 1873, 913.

Bunsen (1) empfohlene Methode liefert etwas zu niedrige Werthe.

Ein *Bericht* (2) über die Bestimmung von *Kali* und *Phosphorsäure* in *Handelsproducten* findet Erwähnung.

O. Korschelt (3) scheidet die *Phosphorsäure* mit *molybdäns. Kalium* (4) aus den Lösungen ab. Das Reagens bereitet man durch Auflösen von 2 Thl. Molybdänsäure, 2 Thl. reinem Kali in 12 Thl. heifsem Wasser und Vermischen der erkalteten Flüssigkeit, mit einer Lösung von 1 Thl. Weinsäure in 4 Thl. Wasser und mit 15 Thl. Salpetersäure. Die Lösung wird gekocht und filtrirt. Das phosphormolybdänsaure Kalium enthält 3,956 Proc. P_2O_5 und kann bei 120° getrocknet werden.

H. Pellet (5) bestimmt in einer Lösung, welche *Eisenoxyd*, *Thonerde* und *Phosphorsäure* enthält, die einzelnen Bestandtheile in folgender Weise (6). Durch Zusatz von überschüssigem Chlorcalcium und Ammoniak wird phosphorsaurer Kalk, Thonerde und Eisenoxyd gefällt. Der Niederschlag wird geglüht und gewogen. Der Rückstand wird in Salzsäure gelöst und in einem Theil der Lösung die Phosphorsäure mit Uran, in einem anderen das Eisenoxyd mit Zinnchlorür bestimmt. Die Thonerde ergiebt sich aus der Differenz.

F. Mohr (7) ergänzt die von F. Stolba (8) vorgeschlagene Methode der *alkalimetrischen Phosphorsäurebestimmung* durch einige Angaben und schlägt vor, zur Bereitung einer Normalflüssigkeit 29,324 g phosphorsaures Natronammoniak in einem Liter Wasser zu lösen. 1 ccm der Flüssigkeit enthält 0,01 g Phosphorsäure.

P. Champion und H. Pellet (9) bereiten die *Molybdänflüssigkeit*, mit welcher die Phosphorsäure und die *Arsensäure* aus den Lösungen abgeschieden werden sollen, in folgender

(1) JB. f. 1849, 577. — (2) Chem. News **35**, 259 u. 268; **36**, 17 u. 38 u. 47. — (3) Dingl. pol. J. **225**, 158. — (4) Boussingault, dieser JB. S. 1044. — (5) Chem. News **35**, 268; Bull. soc. chim. [2] **27**, 106. — (6) H. Pellet, dieser JB. S. 1044. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 326. — (8) JB. f. 1876, 985. — (9) Bull. soc. chim. [2] **27**, 6.

Weise. 100 g Molybdänsäure werden in 150 ccm gewöhnlichem Ammoniak und 80 ccm Wasser aufgelöst. Die Lösung wird in ein Gemisch von 500 ccm Salpetersäure und 300 ccm Wasser eingetröpfelt. Sollte ein Niederschlag entstehen, so mufs er abfiltrirt werden.

H. Albert und L. Siegfried (1) beklagen, dafs die heutige *Prüfungsmethode der Superphosphate*, wonach deren Werth von der in Wasser löslichen Phosphorsäure abhängig gemacht wird, nur Verluste für den Consumenten im Gefolge habe. Zur Lösung der Superphosphate benutzen Sie eine alkalische Weinsäureflüssigkeit. Diese enthält in einem Liter 240 g Weinsäure, welche mit Ammoniak abgesättigt ist, aufserdem 10 ccm Ammoniak von 0,93 spec. Gewicht. Ein Gramm des gut gemischten und gesiebten Superphosphats wird mit 40 ccm der Lösung abgerieben und die Mischung in ein Kölbchen gebracht. Dieses wird nach einer Stunde bis zur Marke gefüllt. Nach gehörigem Mischen wird die Phosphorsäure in 50 ccm des Filtrats bestimmt.

H. Pellet (2) bespricht die Erscheinungen, welche eintreten, wenn *Ammoniak* zu einer Flüssigkeit gefügt wird, in welcher sich neben *Phosphorsäure* (3) *Baryt* und *Kalk*, *Baryt* und *Magnesia*, *Kalk* und *Magnesia* befinden.

Nach R. W. Atkinson (4) müssen *Kieselsäure* und *Phosphorsäure* (5) von einander getrennt werden, wenn die letztere Säure mit *molybdänsaurem Ammoniak quantitativ* bestimmt werden soll.

Boussingault (6) gründet auf die *Unlöslichkeit des phosphorsauren Ceroxyds in Salpetersäure* ein Verfahren zur *Abscheidung des Phosphors* in Roheisen, Stahl und Stabeisen. Die Methode giebt zwar bei Abwesenheit von Silicium gute Resultate, beansprucht aber viel Zeit. Doch läfst sich das salpetersaure Ceroxyd als Reagens auf Phosphorsäure, welche zugleich mit viel

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 182. — (2) Chem. News **35**, 238; Bull. soc. chim. [2] **27**, 105. — (3) H. Pellet, dieser JB. S. 1043. — (4) Chem. News **35**, 127. — (5) JB. f. 1876, 983. — (6) Dingl. pol. J. **223**, 72.

Eisen in Lösungen enthalten ist, benutzen. Das Eggertz'sche (1) Verfahren, den Phosphor aus der Menge des phosphormolybdäns. Ammoniaks direct zu berechnen, giebt nach einer Abänderung gute Resultate. 1 g Stahl wird in einem Gemisch von 15 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und 15 ccm Wasser aufgelöst, die Lösung eingedampft und der Rückstand bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt. Das zerriebene Eisenoxyd wird alsdann mit 1 g trockenem Natriumcarbonat geschmolzen. Nach Ablauf von 20 Minuten wird die Schmelze erkalten lassen, mit siedendem Wasser behandelt und das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert. Enthält die Flüssigkeit Kieselsäure, so mufs dieselbe entfernt werden. Die Lösung wird hierauf mit der Molybdänflüssigkeit versetzt. Der Niederschlag (2) wird bei 100° getrocknet und gewogen. Um zu vermeiden, dafs demselben freie Molybdänsäure beigemengt ist, wird die Molybdänlösung vor dem Gebrauch 48 Stunden auf 100° erhitzt, wodurch sich $^3/_4$ der gelösten Molybdänsäure ausscheidet.

Nach G. Brügelmann (3) ist es zweckmäfsig, dafs bei der mafsanalytischen *Bestimmung der Arsensäure und der Phosphorsäure* (4) durch Uranlösung ein grofser Ueberschufs von essigsaurem Natron vermieden wird.

Nach C. Patrouillard (5) enthalten die rohen *Alkalisalze* öfters *Arsensäure* beigemengt. Zur Befreiung derselben von Arsen reducirt Er die Arsensäure zunächst durch Oxalsäure (6).

V. C. Vaughan und S. T. Douglass (7) benutzen die von Vaughan (8) beschriebene Trennungsmethode des Arsens von Antimon, Zinn, Kupfer, Wismuth, Quecksilber, auch zur *quantitativen Bestimmung* des *Arsens* in Legirungen. Die Wägung des Arsens als Sulfür führt nach Ihnen zu wenig genauen Resultaten. Es empfiehlt sich, das Sulfür in Arsensäure überzuführen.

(1) JB. f. 1860, 620. — (2) O. Korschelt, dieser JB. S. 1043 u. S. Kern, dieser JB. S. 1055. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 16; Dingl. pol. J. **224**, 558. — (4) JB. f. 1861, 823. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 129; Journ. de Pharm. et de Chim. [4] **23**, 185. — (6) JB. f. 1875, 939. — (7) Am. Chemist **7**, 348. — (8) JB. f. 1875, 939.

Nach L. F. Nilson (1) gelingt die Trennung des *Antimons vom Arsen* nicht nach der Methode von Bunsen (2). Bei raschem Verfahren bleibt eine nicht geringe Menge Antimonsulfür in Lösung. Bleibt dieselbe längere Zeit in der Kälte stehen, so scheidet sich das Antimonsulfür zwar in Folge der Bildung einer hinreichenden Menge von Hyposulfit aus, ist aber mit sehr viel Arsensulfür verunreinigt. Kleine Mengen *Antimon* lassen sich in folgender Weise erkennen. 1 bis 2 g Natriumhyposulfit werden in einigen Cubikcentimeter Wasser gelöst, zu dieser Flüssigkeit ein gleiches Volum einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure und alsbald eine unwägbare Menge Brechweinstein gefügt. Beim Kochen scheidet die Flüssigkeit anfänglich Schwefel aus, welcher indessen wieder rasch verschwindet. Nach längerem Kochen zeigt die Flüssigkeit rothe Opalescenz mit bläulichem Reflex.

J. M. Merrick (3) berichtet über die Empfindlichkeit der von Davy (4) empfohlenen Methode zum Nachweise von *Arsen*.

B. Brauner (5) sucht einige Fehlerquellen zu umgehen, welche der *Bestimmungsmethode des Arsens* (6) in der Form von *pyroarsensaurem Magnesium* anhaften. Er fällt mit Chlormagnesiummixtur, Ammoniak und 1/2 Volum Alkohol, läfst über Nacht stehen, decantirt, löst den Niederschlag in Salzsäure und fällt ihn von Neuem. Derselbe wird darauf mit einer Mischung von 1 Ammon, 2 Alkohol und 3 Wasser ausgewaschen, alsdann so weit wie möglich in einen Porcellantiegel gebracht, mit Salpetersäure befeuchtet und 15 Minuten erst gelinde, dann stark geglüht. Der am Filter bleibende Rest des Niederschlags wird mit Salpetersäure befeuchtet und mit Wasser in einen gröfseren Porcellantiegel (7) gespült. Die Lösung wird eingedampft, geglüht und gewogen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 417. — (2) JB. f. 1858, 612. — (3) Chem. News 36, 265. — (4) JB. f. 1876, 987. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 57; Dingl. pol. J. 224, 344. — (6) JB. f. 1872, 925. — (7) Warum zwei Porcellantiegel? Einer genügt. *B.*

R. Tj. Moddermann (1) macht darauf aufmerksam, daſs auch die Auflösung von Arsenflecken in unterchlorigsaurem Natrium zum Nachweis des *Arsens* nach Bettendorff (2) dienen kann. Da Antimon mit dem Bettendorff'schen Reagens keine Erscheinung zeigt, so kann man auch in gemischten Antimon- und Arsenflecken letztere dadurch entdecken. Durch Hinzufügung von Salzsäure wird natürlich das von Chlornatron ungelöst gebliebene Antimon in Lösung gehen und die Reaction nicht stören.

Nach W. G. Piper (3) enthält das *basische salpetersaure Wismuth* des Handels öfters kleine Mengen Ammoniak.

Fügt man nach M. P. Muir (4) zu einer Wismuth enthaltenden Lösung viel Weinsäure, übersättigt mit Kalihydrat, mischt einige Cucikcentimeter Zinnchlorür bei und erwärmt auf 60 bis 70°, so entsteht ein braunschwarzer, sehr charakteristischer Niederschlag. Ist eine Bleilösung mit Spuren Wismuth verunreinigt, so entsteht auf Zusatz von Jodkaliumlösung nach F. Field ein dunkel gefärbter Niederschlag. W. M. Hutchings (5) erkennt das Wismuth an dem Verhalten, welches es beim Erhitzen mit einem Gemenge von Kupferjodür und Schwefel zeigt. F. Field (6) reclamirt die Priorität dieses Verfahrens, wogegen Hutchings (5) protestirt.

J. Löwy (7) berichtet über die *Werthbestimmung des Wismuths* (8) und des käuflichen Magisterium Bismuthi auf titrimetrischem Wege mittelst Jodsäure. Nach Seinen Versuchen führt die Methode zu ungenauen Resultaten.

M. P. Muir (9) gründet auf den Zerfall des Wismuthoxalats in ein unlösliches basisches Salz, wenn es mit Wasser gekocht wird, eine Methode zur *volumetrischen Bestimmung* des *Wismuths* (10).

(1) Maandblad voor Natuurwetenschappen **7**, 118. — (2) JB. f. 1869, 869. — (3) Anal. **3**, 45. — (4) Chem. News **35**, 176; Chem. Soc. J. 1877, **2**, 45. — (5) Chem. News **36**, 249 u. 286. — (6) Chem. News **36**, 261. — (7) Arch. Pharm. [3] **12**, 407. — (8) JB. f. 1878, 941. — (9) Chem. News **36**, 264. — (10) Vgl. JB. f. 1876, 988.

M. P. Muir (1) fällt das *Wismuth* (2) aus seiner salpetersauren Lösung durch ein lösliches Phosphat und bestimmt es nach zwei volumetrischen Methoden, einmal derartig, daſs eine titrirte Lösung von phosphorsaurem Natron und molybdänsaurem Ammon als Index verwendet und das andère Mal, daſs der Ueberschuſs hinzugefügter Phosphorsäure nach Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlags durch Uranlösung bestimmt wird.

H. W. Vogel (3) entdeckt kleine Mengen *Kohlenoxyd in Gasgemengen*, z. B. in Zimmerluft, mittelst der Spectralreaction, welche mit Kohlenoxyd geschwängertes Blut zeigt. Der Geübte vermag noch eine Verunreinigung der Luft mit 0,4 Volumprocenten Kohlenoxyd nachzuweisen.

B. Delachanal und A. Mermet (4) berichten über die vollständige *Bestimmung* der *Schwefelmetalle*, der Oxydationsstufen des *Schwefels* und der *Sulfocarbonate* in den verschiedenartigen Abfallsproducten der Fabrikation. Die Schwefelsäure wird einmal allein bestimmt, sodann wird das Product mit unterbromigsaurem Natron oxydirt und die vorhandene Menge Schwefelsäure abgeschieden. Sowohl freier Schwefel, als auch der Schwefel der unterschwefligen Säure, der Schwefelmetalle und des Schwefelkohlenstoffs können durch unterbromigsaures Natron zu Schwefelsäure oxydirt werden. Die Schwefelmetalle und die unterschweflige Säure werden nach den bekannten Methoden bestimmt.

J. O' Conor Sloane (5) empfiehlt eine Methode zur Bestimmung des *Schwefels* im Leuchtgase und verwendet einen eigenthümlichen einfachen Apparat. H. E. Sadler und B. Silliman (6) construiren gleichfalls einen Apparat, welcher zur volumetrischen Bestimmung des im Leuchtgase enthaltenen *Schwefels* und *Ammoniaks* dienen soll.

H. Weidel und M. v. Schmidt (7) bestimmen den

(1) Chem. News **36**, 211; Chem. Soc. J. 1877, **1**, 658 und **2**, 674. — (2) JB. f. 1876, 988; vgl. auch Chancel, JB. f. 1860, 622. — (3) Ber. 1877, 792. — (4) Ann. chim. phys. [5] **12**, 88. — (5) Am. Chemist **7**, 340. — (6) Daselbst **7**, 348. — (7) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **75**, 825; Ber. 1877, 1131.

Schwefelgehalt organischer Substanzen in folgender Weise. In einer 80 cm langen, vorne ausgezogenen und rechtwinkelig abgebogenen Verbrennungsröhre, welche an dieser Seite mit zwei Peligot'schen Apparaten in Verbindung steht, die mit Bromwasser beschickt sind, befindet sich eine Schicht von Platinmohr, platinirtem Asbest oder platinirtem Bimsstein. Die Substanz wird in ein Platinschiffchen gebracht, mit der 5- bis 6fachen Menge geschmolzener Borsäure überdeckt und im Sauerstoffstrome verbrannt. Der Schwefel geht als Schwefelsäure in die Vorlage über.

G. Brügelmann (1) modificirt Seine Methode (2) zur *Bestimmung von Phosphor, Schwefel und Chlor in organischen Substanzen,* so daſs sie auch für das Arsen und nach Ersatz des gekörnten Aetzkalkes durch gekörnten Natronkalk für Brom und Jod anwendbar wird und der Proceſs einen ruhigen und regelmäſsigen Verlauf nimmt. Für gewisse Körper wird das letztere durch Benutzung einer nicht unter 15 cm langen Asbestschicht und eines die Verbrennung einleitenden Luftstromes ermöglicht. Da das Platin durch Arsen zu sehr angegriffen werden würde, so ersetzt man ersteres durch Glasstücke. Arsenverbindungen müssen mit überschüssigem Sauerstoff verbrannt werden. Die Arsensäure wird entweder maſsanalytisch oder gewichtsanalytisch bestimmt. Der zur Brom- und Jodbestimmung erforderliche Natronkalk wird bereitet, indem in einem gröſseren Porcellantiegel (nicht in einer Silberschale) 80 g zerriebener Marmorkalk mit einer heiſsen Lösung von 20 g Natronhydrat in 60 g Wasser rasch und innig zerrieben werden. Der Natronkalk ist zur Bestimmung aller sechs Elemente, namentlich auch für Schwefel, der Aetzkalk nicht zur Analyse von brom- und jodhaltigen Substanzen geeignet. Der Röhreninhalt wird zweckmäſsig in Salpetersäure gelöst, da die Salzsäure nur bei phosphor-, arsen- und schwefelhaltigen Körpern angewendet werden kann. Brügelmann macht noch

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 1 u. 24. — (2) JB. f. 1876, 971.

auf besondere Vorsichtsmaſsregeln aufmerksam, welche die Analyse vegetabilischer und animalischer Gebilde erheischt und theilt Beleganalysen mit. — Auch für die Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase (1) gelten die im Vorstehenden angedeuteten Vereinfachungen. Wird die Bestimmung des Chlors, Broms und Jods nach der Volhard'schen (2) Methode vorgenommen, so ist zu beachten, daſs gröſsere Mengen von freier Säure das Rhodaneisen rasch zersetzen.

G. Brügelmann (3) vereinfacht die *maſsanalytische Bestimmungsmethode der Schwefelsäure* durch Chlorbaryumlösung in sauren Flüssigkeiten, welche von R. Wildenstein (4) beschrieben worden ist, so daſs sie für concentrirte Lösungen und damit allgemein anwendbar wird.

P. Haubst (5) beschreibt ein Verfahren zur *volumetrischen* Bestimmung der *Schwefelsäure in Wässern*.

A. Strümpell (6) hat *unterschweflige Säure im Harne eines Typhuskranken* aufgefunden.

C. Than (7) benutzt *saures jodsaures Kalium* zur *Titerstellung* der Lösung des *unterschwefligsauren Natrons* in der Jodometrie.

H. Röſsler und H. Debray (8) machen auf den *Selengehalt* des *Feinsilbers* aufmerksam. Enthält das Silber $^1/_{1000}$ Thl. Selen, so kann es nicht mehr verwendet werden. Als Quelle des Selens ist die aus Schwefelkies dargestellte Schwefelsäure zu betrachten.

W. A. Roſs (9) berichtet über *Löthrohrreactionen* der *Borsäure* und einiger *Mineralien*. Auf eine Controverse zwischen Roſs und W. M. Hutchings (10) sei verwiesen.

C. Le Neve Foster (11) vertheidigt die Turner'sche (12) Methode zum Nachweise der *Borsäure*.

(1) JB. f. 1876, 974. — (2) JB. f. 1874, 998; dieser JB. S. 1074. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 19. — (4) JB. f. 1862, 578. — (5) Chem. News 36, 227. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 134. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 477. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 368. — (9) Chem. News 35, 187. — (10) Chem. News 36, 156 u. 214. — (11) Chem. News 35, 127. — (12) JB. f. 1876, 962.

P. Berg (1) gründet auf die geringe Löslichkeit des borsauren Baryums in concentrirtem Alkohol eine maſsanalytische Methode, welche zur *Bestimmung freier und gebundener Borsäure* angewendet werden kann. Zur Analyse wird ein Erlenmeyer'scher Kolben verwendet. Derselbe ist mit einem zweifach durchbohrten Kork versehen. Durch die eine Bohrung ist ein Trichter, durch die andere ein Kalirohr gesteckt. Zunächst wird die Borsäurelösung, sodann eine concentrirte Lösung klaren Barytwassers durch den Trichter eingetragen und nachdem Klärung erfolgt ist so lange 95 procentiger Alkohol nachgegossen, bis das Ganze circa 50 bis 60 Proc. Alkohol enthält, das Gefäſs alsdann luftdicht verschlossen und 24 Stunden stehen lassen. Das borsaure Baryum scheidet sich krystallinisch ab. Es wird in geeigneter Weise von der Flüssigkeit getrennt und mit 75 procentigem Alkohol ausgewaschen. Seine Zusammensetzung ist $Ba(BO^2)_2 + 4 H_2O$. Die Borsäure des Borax kann nach dem Ansäuern mit Bromwasserstoffsäure in gleicher Weise bestimmt werden. Die Methode besitzt sonach allgemeine Anwendbarkeit, denn es lassen sich sämmtliche Borate leicht in das Natronsalz überführen. 1 Thl. Baryumborat bedarf zur Lösung :

3300	Theile	Weingeist	von	45 Proc.
7800	„	„	„	50 „
25000	„	„	„	60 „
55000	„	„	„	75 „

A. Carnot (2) hat Seine (3) Methode des Nachweises und der *Bestimmung* von *Kali* weiter ausgeführt. Enthält die zu untersuchende Lösung Schwefelsäure, so wird folgendes Verfahren eingehalten. Die concentrirte Flüssigkeit wird mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Kalk und einer hinreichenden Menge der Wismuthlösung versetzt, Alkohol zugefügt und der entstandene Niederschlag, ein Gemenge von Calciumsulfat und unterschwefligsaurem Wismuthoxydkali, abfiltrirt. Beim Be-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 25. — (2) Compt. rend. 84, 1504 und 85, 301. — (3) JB. f. 1876, 993.

handeln des Niederschlags mit Wasser wird das Wismuthsalz und wenig Gyps gelöst. Das Wismuth wird hierauf in bekannter Weise bestimmt. Die Methode kann zur Trennung von Natron und Kali dienen.

Nach R. Fresenius (1) läfst sich die lästige Benutzung eines gewogenen Filters bei der *Bestimmung* des *Kaliumplatinchlorids* umgehen. Der in gewöhnlicher Weise gesammelte und getrocknete Niederschlag wird in ein Uhrglas gebracht. Der am Filter haftende Rest des Salzes wird in etwas heifsem Wasser gelöst, die Lösung in einer Platinschale eingetrocknet, hierauf das übrige Salz in die Platinschale gebracht und das Ganze bei 130° getrocknet. Es ist unbedingt nöthig, das Kaliumplatinchlorid auf seine Reinheit zu prüfen. Kaliumplatinchlorid, welches aus Lösungen gefällt wird, die alkalische Erden enthalten, ist stets unrein.

Nach A. Hilger (2) ist das käufliche *chlorsaure Kali* öfters *bleihaltig*.

Battandier (3) findet, dafs auch die *Luft* eine Rolle spielt bei der *Zersetzung* der *Jodkalium*lösung durch das Licht (4).

G. Pellagri (5) findet, dafs Jodkalium durch Kohlensäure unter Bildung von Jodwasserstoffsäure zersetzt wird und dafs eine Mischung von Jodkalium und Kaliumjodat im Dunkeln Jod abscheidet. Auch directes Sonnenlicht genügt zur Zersetzung einer Jodkaliumlösung (6).

G. C. Wittstein (7) berechnet aus der Menge *Kohlensäure*, welche eine Mischung von *Potasche* und *Soda* entwickelt, die Quantität der einzelnen Bestandtheile.

F. Jean (8) glüht zur Bestimmung des *Kalis* und *Natrons* die Substanz zunächst mit schwefelsaurem Ammonium zur Entfernung der flüchtigen Säuren, löst sie darauf in Wasser, versetzt die Lösung mit überschüssigem Baryt, sodann mit kohlensaurem

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 63. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 344. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 114. — (4) JB. f. 1874, 171. — (5) Ber. 1877, 1368; Gazz. chim. ital. 1877, 297. — (6) JB. f. 1876, 223. — (7) Dingl. pol. J. 224, 85. — (8) Monit. scientif. [3] 7, 765.

Wasser, kocht, filtrirt und titrirt im Filtrat das Alkali mit Salzsäure. Die Einzelmengen Kali und Natron können sodann mittelst Verdünnen auf ein bestimmtes Volum und Eindampfen einer bestimmten herausgenommenen Probe durch indirecte Bestimmung gefunden werden.

Die von Th. Schlösing (1) angegebene Trennung von Kali und Natron mittelst der überchlorsauren Salze ist neuerdings von Demselben in einem anderen Journal mitgetheilt (2).

A. Gawalovski (3) berichtet über die Verfälschung des *Natriumpalladiumchlorürs* mit *Kochsalz*.

F. Jean und H. Pellet (4) bestimmen ein Gemenge von Sulfaten der *Alkalien* und *alkalischen Erden* (Magnesia und Kalk) folgendermafsen nach übrigens im Princip nicht neuen Methoden. Zur Bestimmung der an *Alkalien* gebundenen Schwefelsäure versetzt man das nöthigenfalls mit Salzsäure in Auflösung gebrachte Salz, nachdem man die Flüssigkeit sorgfältig neutralisirt hat, mit Barythydrat im Ueberschufs, darauf mit kohlensaurem Wasser, erhitzt damit so lange, bis alle Kohlensäure verjagt ist und titrirt das gewonnene Filtrat mittelst Schwefelsäure. Das schwefelsaure *Calcium* wird durch Alkohol aus einem bestimmten Volum der Lösung gefällt, mit titrirter kohlens. Natronlösung bis zur Zersetzung gekocht und das überschüssige kohlens. Natrium zurücktitrirt. Schwefels. *Magnesium* wird gleichfalls mit kohlensaurem Natrium zersetzt und bestimmt. Um den Gesammtgehalt der *Schwefelsäure*, freien wie gebundenen, zu erfahren, kocht man zunächst die Sulfate mit Sodalösung, filtrirt, neutralisirt mit titrirter Schwefelsäure und behandelt mit Baryt, wie oben angegeben. — Nach diesen Methoden lassen sich auch die Sulfate in *Pyriten* bestimmen.

E. Pollacci (5) empfiehlt, die *Carbonate* von *Sulfiten* oder

(1) JB. f. 1871, 916. — (2) Ann. chim. phys. [5] **11**, 561. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 58. — (4) Dingl. pol. J. **225**, 367; Chem. News **35**, 152; Bull. soc. chim. [2] **27**, 203. — (5) Ber. 1877, 1747 (Corresp.).

Hyposulfiten durch gelindes Erwärmen des Salzgemenges mit Kaliumditartrat zu trennen. Es soll nur Kohlensäure entweichen.

L. Naudin und F. de Montholon (1) berichten über die Zersetzung der *unlöslichen Carbonate* durch *Schwefelwasserstoff*. Zu den Versuchen wurde kohlensaurer Baryt in Wasser von 10° suspendirt und in die Flüssigkeit derart Schwefelwasserstoff eingeleitet, dafs die Blasen gezählt werden konnten und das Carbonat durch jede einzelne derselben durchaus in Bewegung gesetzt wurde. In einer Tabelle sind die Mengen Baryumcarbonat, welche bei Suspension in bestimmten verschiedenen Wassermengen, in gegebener Zeit, zerlegt wurden, zusammengestellt.

P. Schweitzer (2) stellt in einer Reihe von Versuchen die Bedingungen fest, unter welchen sich das *Strontium* am Besten in *der Form von Sulfat* bestimmen läfst und berücksichtigt besonders den Einflufs, welchen die Gegenwart von fremden Salzen auf den Gang der Analyse ausübt, so z. B. die Anwesenheit von Alkalisalzen. Strontiumsulfat ist im Mittel in 8000 Theilen kalten Wassers löslich, doch schwankt die Löslichkeit, je nach den Bedingungen, zwischen 7500 bis 10288 Theilen Wassers. Das spec. Gewicht des Strontiumsulfats ergab sich als zwischen den Grenzen 3,6679 und 3,9702 liegend.

Nach G. Brügelmann (3) führt das Verfahren, welches von Fresenius (4) zur *Reinigung des* bei quantitativen Analysen erhaltenen *schwefelsauren Baryts* empfohlen worden ist, nicht immer zum Ziele. Gute Resultate lassen sich erreichen, wenn das geglühte Sulfat mit 3 bis 4 Tropfen concentrirter Salzsäure und einigen Tropfen Wasser zerrieben, alsdann mit Wasser gekocht, abfiltrirt und der Procefs fünfmal in gleicher Weise wiederholt wird.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 118. — (2) Proceedings of the American Association for the Advancement of science 1877. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 22. — (4) JB. f. 1870, 947.

E. Biltz (1) empfiehlt folgendes Verfahren zur Prüfung der *schwefelsauren Magnesia* auf einen Gehalt an *schwefelsauren Alkalien*. 2 g trockenes Kalkhydrat, welches aus gebranntem Marmor bereitet worden ist, werden mit 2 g Bittersalz zusammengerieben, alsdann wird so viel Wasser zugefügt, dafs ein krümliches Pulver entsteht. Die Masse wird mit 5 g einer Mischung aus gleichen Theilen von 90grädigem Alkohol und Wasser übergossen und unter Umschütteln eine Stunde sich selbst überlassen, hierauf werden weitere 10 g absoluten Alkohols zugefügt. Bei Gegenwart von Alkalisalzen (von $^1/_8$ Proc. an) färbt sich eingetauchtes Curcumapapier sofort braun.

Nach A. Clafsen (2) können *Kalk* und *Mangan* mittelst *Oxalsäure* nicht getrennt werden.

J. E. Hibsch (3) prüft die bekannten Methoden der *Schwefelbestimmung im Roheisen*.

S. Kern (4) empfiehlt eine Abänderung des Eggertz'schen Verfahrens (5) zur Bestimmung des *Phosphors im Eisen*. Das Eisen wird in Königswasser aufgelöst und das erhaltene phosphormolybdänsaure Ammoniak (6) in phosphorsaure Ammoniakmagnesia übergeführt. W. Galbraith (7) erhebt einige begründete Einwände gegen Kern's Verfahren.

C. Holthof (8) vergleicht die verschiedenen Methoden, welche zur Bestimmung des im Eisen enthaltenen Phosphors benutzt werden. Wird die Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammoniak abgeschieden, so werden die besten Resultate erzielt. Soll die Phosphorsäure aus salzsauren Lösungen mit Molybdänsäure abgeschieden werden, so darf nicht erwärmt werden. Beim Erwärmen würde nämlich in Folge verschiedener Processe von Neuem Phosphorsäure in Lösung gehen. Die phosphorsaure Ammoniakmagnesia mufs immer auf einen Gehalt an freier Molybdänsäure geprüft, eventuell davon befreit werden.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 256. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 318. — (3) Dingl. pol. J. 225, 61. — (4) Chem. News 35, 1. — (5) JB. f. 1860, 620. — (6) Boussingault, dieser JB. S. 1045. — (7) Chem. News. 35, 43. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 189; Dingl. pol. J. 225, 159; Monit. scientif. [3] 7, 1182.

Nach C. Stöckmann (1) werden bei der *Bestimmung des Phosphors* verschiedene Resultate erhalten, je nachdem das Spiegeleisen in Salpetersäure oder in Königswasser gelöst wird. Bei Verwendung von Königwasser wird viel Phosphor verflüchtigt. Zur Analyse werden 5 g gepulvertes Spiegeleisen mit wenig reiner Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,2 übergossen. Die Operation wird in einem etwa 800 bis 1000 ccm fassenden bedeckten Becherglase in der Wärme vorgenommen. Zur vollkommenen Lösung sind etwa 60 ccm Salpetersäure erforderlich. Die Lösung wird in einen Tiegel übergeführt, zur Trockne eingedampft, der Rückstand danach geglüht, bis sämmtliche Kohle verbrannt ist und alsdann in Salzsäure gelöst. Nachdem die Lösung in einem Becherglase eingedampft, wird der Rückstand zunächst mit Ammoniak übergossen und alsdann in der erforderlichen Menge Salpetersäure aufgelöst.

A. S. Mc Creath (2) löst bei der Bestimmung des *Kohlenstoffs* in *Eisen* und *Stahlsorten* das Eisen mit Hülfe des Doppelsalzes von Kupferchlorid und Chlorammonium.

Das Verfahren von S. Kern (3) zur Bestimmung des *Kohlenstoffs* im *Roheisen* und *Stahl* bietet nichts Neues.

Ryder (4) sucht den *Kohlenstoffgehalt des Eisens* aus dessen magnetischer Abweichung, wenn es dem Einflusse des elektrischen Stromes ausgesetzt ist, zu bestimmen.

S. Kern (5) giebt einige Anhaltspunkte für die Berechnung des chemisch gebundenen *Kohlenstoffs in Eisen*, welcher nach der Eggertz'schen (6) Methode bestimmt wird. W. Galbraith (7) behauptet die Unzuverlässigkeit der Kern'schen Angaben.

F. Sattler (8) macht einige Bemerkungen über die Methode der *Eisenanalyse* (9), welche von Uelsmann vorgeschlagen worden ist. H. Uelsmann (10) antwortet hierauf.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 174; Dingl. pol. J. **225**, 158. — (2) Dingl. pol. J. **225**, 369. — (3) Chem. News **35**, 77. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 505. — (5) Chem. News **35**, 17. — (6) JB. f. 1876, 989. — (7) Chem. News **35**, 43. — (8) Dingl. pol. J. **228**, 481. — (9) JB. f. 1876, 999. — (10) Dingl. pol. J. **228**, 431.

G. E. Davis (1) theilt Analysen erschöpfter *Eisenerze* mit.

H. Uelsmann (2) ertheilt einige praktische Winke über die *Titration von Eisenlösung mittelst Zinnchlorür.*

A. R. Leeds (3) schlägt vor, die *Silicate* in Flufssäure zu lösen, wenn das in denselben enthaltene *Eisenoxydul* bestimmt werden soll. Die Auflösung geschieht in einem geeignet construirten Apparat, welcher die Entfernung der Luft und zugleich die Darstellung der zur Lösung nöthigen Menge Säure gestattet.

S. Kern (4) berichtet über die Bestimmung von *Wolfram, Chrom* und *Mangan,* wenn diese Metalle in *Stahl* und in *Eisensorten* enthalten sind.

A. Ditte (5) schlägt zur Trennung des Eisens von Uran und Chrom vor, die durch Ammoniak gefällten Oxyde zunächst nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom zu glühen, zu wägen, darauf im Chlorwasserstoffstrom von dem Gemisch das Eisen als Chlorür abzudestilliren, aus dem gewogenen Rückstand das Uranoxydul (UO) mit Salpetersäure auszuziehen und endlich den Rest als Chromoxyd zu glühen und zu wägen.

F. Strohmer (6) empfiehlt ein Verfahren zur *Aufarbeitung der Uranrückstände.*

B. W. Gerland (7) berichtet über die Analyse der *Vanadsulfate* und von deren Doppelsalzen mit *Alkalien.* Durch schweflige Säure wird die Vanadinsäure zu Vanadtetroxyd reducirt, welches in saurer Lösung beständig ist, aber von Chamäleon völlig zu Vanadsäure oxydirt wird. Es läfst sich daher auch das *Vanadtetroxyd* sehr gut zum Zweck der *Titerstellung* von *Permanganatlösungen* verwerthen.

Nach B. W. Gerland (8) ist es nicht möglich, kaliumfreies *Ammoniumvanadat* mit Salmiak (nach Berzelius) aus

(1) Chem. News **36**, 188. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 50. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 323. — (4) Chem. News **35**, 67 u. 247 und 270. — (5) Compt. rend. **85**, 281; Ann. chim. phys. [5] **12**, 135. — (6) Dingl. pol. J. **225**, 561. — (7) Ber. 1877, 1513 u. 1516; Chem. News **36**, 271 u. 272. — (8) Ber. 1877, 1216.

Lösungen von vanadinsaurem Kalium abzuscheiden. Das reine Ammoniaksalz fällt dagegen aus Natronlösungen.

X. Landerer (1) berichtet über die Prüfung des *Smirgels*. Die Härte des Smirgels ist ein Maſsstab für seine Güte. Der beste Smirgel kommt von der Insel Naxos. Die durchschnittliche Zusammensetzung desselben ist 86 Thonerde, 3 Kieselsäure, 4 Eisenoxyd und 7 Wasser. Die bessere Sorte hat das spec. Gewicht 3,96.

Nach H. W. Vogel (2) läſst sich Thonerde bei Gegenwart von Eisensalzen derartig spectroskopisch nachweisen, daſs man zunächst die Lösung, welche das Eisen als Oxyd enthalten muſs, mit Rhodankalium im Ueberschuſs versetzt, das Eisenrhodanid daraus mit Aether auflöst, die wässerige Flüssigkeit abhebt, diese noch mehrmals mit demselben Mittel auszieht und sie endlich nach der früher angegebenen Methode mittelst Purpurin (3) prüft.

H. W. Vogel (4) theilt die Beschreibung der Absorptionsspectren von *Granat* und *Rubin* mit.

A. Bettendorff (5) trennt bei der Analyse des *Ardennits* (6) die *Vanadsäure* von *Thonerde* in folgender Weise. Die Lösung dieser Substanzen in wenig Salzsäure wird mit einigen Tropfen Phosphorsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade digerirt, wodurch die vanadsaure Thonerde vollkommen in phosphorsaure Thonerde umgewandelt wird. Diese läſst sich mit Ammoniak vollkommen abscheiden, während die Vanadinsäure völlig in Lösung geht.

S. Kern (7) beschreibt die *quantitative Analyse* von *Schlacken*, *Thon*, *Ziegelsteinen* und *Eisenerzen* nach bekannten Methoden.

A. Christomanos (8) modificirt die von Peligot und Cloüet (9) vorgeschlagene Methode der *Analyse von Chrom-*

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 255. — (2) Ber. 1877, 374. — (3) JB. f. 1876, 997. — (4) Ber. 1877, 374. — (5) Ann. Phys. 160, 126. — (6) JB. f. 1876, 1252. — (7) Chem. News 35, 208. — (8) Ber. 1877, 10. — (9) JB. f. 1868, 1003.

eisenstein, so dafs genaue Resultate erzielt werden. Die Analyse wird mit gleichartigem, unfühlbarem Pulver ausgeführt, welches sich leicht erhalten läfst, wenn das gröbere Pulver scharf ausgeglüht und rasch zerrieben wird. Das Schlämmen des Pulvers ist zu vermeiden, weil es eine mechanische Trennung der Theile bewirkt. 0,3 bis 0,5 g des Pulvers werden mit 3 bis 3,5 g reinem trockenem Natriumcarbonat innig gemengt und das Gemisch zwei Stunden lang der intensivsten Hitze eines Bunsen'schen Gasgebläses ausgesetzt. Die Schmelze wird hierauf in heifsem Wasser gelöst und die Lösung so lange gekocht, bis sie vollkommen klar erscheint. Kleine Mengen Magnesiumsilicat sowie Eisenhydrat scheiden sich aus. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und nach bekannten Methoden getrennt. Die in der Lösung verbliebene Thonerde und Chromsäure sind zu trennen und alsdann zu bestimmen. Für technische Zwecke genügt das folgende Verfahren. 6 bis 10 g scharf getrocknetes Aetznatron werden mit 10 bis 15 g Magnesia gemischt. Das Chromitpulver wird mit etwa Zweidrittel dieses Gemisches innig zerrieben und das Gemenge in einen Platintiegel gebracht. Das letzte Drittel des Gemisches dient zum Ausspülen und kommt gleichfalls in den Tiegel. Der bedeckte Tiegel wird mit einem einfachen Bunsen'schen Brenner eine Stunde lang geglüht, hierauf die Schmelze in Wasser gelöst. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung wird mit Eisenoxydullösung reducirt, resp. titrirt. Zu dem Zweck wird die auf 6- bis 700 ccm verdünnte Lösung der Schmelze mit einer solchen Quantität Ammoniakferrosulfat versetzt, dafs nicht allein alle Chromsäure reducirt wird, sondern die Lösung noch Eisenoxydulsalz enthält. Die Flüssigkeit wird alsdann auf das Doppelte verdünnt und das Eisenoxydul mit Chamäleonlösung zurücktitrirt. Anstatt des Ammoniumferrosulfats kann auch Eisenchlorür verwendet werden. Die Umkehrung des Titrationsverfahrens ist zu empfehlen.

Den *Chromgehalt* mancher *Eisen-* und *Stahlsorten* bestimmt W. Galbraith (1) in folgender Weise. 1 g des Chromeisens

(1) Chem. News 35, 151.

wird in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die Lösung mit überschüssigem übermangansaurem Kali versetzt. Die Lösung wird hierauf zur Zerstörung des noch vorhandenen Permanganats gekocht, das Manganoxyd abfiltrirt, ausgewaschen und das Filtrat mit einer bekannten, aber überschüssigen Menge Eisenoxydulsalz versetzt, dessen Ueberschufs hierauf zu bestimmen ist. Aus der Menge des verschwundenen Eisenoxyduls berechnet man den Chromgehalt.

Ein Verfahren, den *Chromgehalt des Chromeisensteins* für technische Zwecke hinreichend genau zu bestimmen, ist von S. Kern (1) angegeben worden. 0,5 g des Pulvers werden mit saurem schwefelsaurem Kalium geschmolzen. Die gepulverte Schmelze wird in Salpetersäure unter Zusatz von chlorsaurem Kalium gelöst, die Kieselsäure abfiltrirt und aus dem Filtrat das Eisen und Chrom mit Schwefelammonium ausgefällt. Der geglühte Niederschlag giebt an concentrirte Salzsäure nur Eisenoxyd ab. — Nach D. Mendelejeff (2) läfst sich der Chromgehalt des Chromeisensteins aus dem spec. Gewicht berechnen.

Nach C. W. Hinman (3) läfst sich die *Chromsäure* der Chromate in folgender Weise bestimmen (4). Das gewogene oder gemessene Chromat wird in eine mit einem Kautschukventil versehene Flasche gebracht, diese bis zum Halse mit Wasser gefüllt und die Flüssigkeit sodann bis zum Austreiben der Luft gekocht. Alsdann wird etwas Salzsäure und etwas weniger titrirte Zinnchlorürlösung zugefügt, als zur vollkommenen Reduction der Chromsäure erforderlich ist. Nachdem man durch Zusatz von einigen Tropfen Jodkaliumstärkekleister die Flüssigkeit blau gemacht, fügt man von der Zinnchlorürlösung bis zur Entfärbung hinzu. Dieselbe tritt ein, wenn sämmtliche Chromsäure reducirt ist.

E. F. Smith (5) schliefst feinst gepulverten *Chromeisenstein*

(1) Ber. 1877, 413. — (2) Chem. News **35**, 107. — (3) Sill. Am. J. **14**, 478. — (4) Vgl. Rosenbladt, JB. f. 1875, 913. — (5) Separatabhandlung.

auf, indem Er denselben zwei Tage mit Brom und Natronhydrat in zugeschmolzenen Röhren auf 170° erhitzt.

F. Jean und H. Pellet (1) berichten über eine *titrimetrische* Methode zur *Bestimmung* der *Chromsäure*. Zur Ausführung der Methode sind Lösungen von Barythydrat und von Schwefelsäure erforderlich, deren Wirkungswerth bekannt ist.

A. A. Blair (2) benutzt die Eigenschaft des *Chromoxyds* und der *Thonerde*, durch Baryumcarbonat gefällt zu werden, bei der Bestimmung der kleinen Mengen *Chrom* und *Aluminium*, welche im Stahl enthalten sind. Durch dieses Verfahren wird die Entfernung der gröfsten Menge des als Oxydul vorhandenen Eisens ermöglicht.

E. Riley (3) berichtet über die *Bestimmung* des *Mangans* im *Spiegeleisen*.

Ch. E. Munroe (4) bespricht den nachtheiligen Einflufs des Ammoniaks auf den Ausfall der Bestimmungen des *Mangans* in Form von *pyrophosphorsaurem* Mangan. Nach folgendem Verfahren lassen sich gute Resultate gewinnen. Zu der Lösung von Mangansulfat wird eine Lösung von phosphorsaurem Natriumammoniak im Ueberschufs gefügt, das Gemisch 10 bis 15 Minuten lang heftig gekocht, die überschüssige Säure mit Ammoniak weggenommen, abkühlen lassen, filtrirt und der Niederschlag mit kaltem Wasser abgewaschen. Der getrocknete Niederschlag mufs vor dem Glühen sorgfältig vom Filter abgenommen werden. Dem pyrophosphorsauren Mangan scheint eine graue Farbe eigenthümlich zu sein.

Boussingault (5) scheidet das *Mangan*, welches in verschiedenen *Roheisen-*, *Stahl-*, *Stabeisensorten* enthalten ist, nach der Entfernung des Eisens als Mangansuperoxyd ab und wägt es als Maganoxydoxydul. Sehr kleine Mengen von Mangan (0,2 bis 0,3 Proc. des Eisens) lassen sich nach folgender Weise

(1) Chem. News **35**, 218; Bull. soc. chim. [2] **27**, 200. — (2) Dingl. pol. J. **226**, 398; Sill. Am. J. [3] **13**, 421. — (3) Chem. News **35**, 175; Chem. Soc. J. 1877, **1**, 1. — (4) Am. Chemist **7**, 287. — (5) Dingl. pol. J. **224**, 80.

bestimmen. 1 g Eisen wird in einem siedenden Gemenge von 25 g Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und 15 ccm Wasser gelöst. Zur Lösung fügt man successive 8 g Bleisuperoxyd, rührt um und fügt kochendes Wasser zur Flüssigkeit, bis dieselbe auf ein bestimmtes Volumen verdünnt ist. Ein gemessenes Volum der rosenrothen Lösung wird mit einer Quecksilberoxydulnitratlösung, deren Wirkungswerth zuvor empirisch festgestellt worden ist, bis zur Entfärbung versetzt. Die Methode, das Mangan auf elektrolytischem Wege abzuscheiden, ist nicht immer mit Erfolg begleitet.

A. G. Parreño (1) empfiehlt eine Modification der Bestimmungsmethode des *Mangans* in *Manganeisen*, welche das Verfahren abkürzt. Der Mangangehalt wird aus der Chlormenge berechnet, welche das erhaltene Manganoxydoxydul beim Erhitzen mit Salzsäure entbindet.

S. Kern (2) behandelt zur Bestimmung des *Mangans* in *Manganeisenlegirungen* das geglühte Gemenge von Manganoxydul und Eisenoxyd mit Chlor. Es entweicht Eisenchlorid. Manganoxydoxydul bleibt zurück.

Nach A. Classen (3) läfst sich in folgender Weise das *Mangan* als wasserfreies *Mangansulfür* abscheiden. Die Lösung des Mangansalzes wird mit etwas Kaliumoxalat versetzt (weniger gut eignen sich Oxalsäure oder Ammoniumoxalat), gekocht, ammoniakalisch gemacht und mit Schwefelammonium versetzt. Die Reaction wird von Chlorammonium nicht beeinträchtigt.

E. Brücke (4) berichtet über das *Absorptionsspectrum des übermangansauren Kaliums* und dessen Benutzung bei chemisch analytischen Arbeiten, insbesondere bei der Titration gefärbter Flüssigkeiten. Verdünnte Lösungen von übermangansaurem Kalium zeigen nämlich fünf getrennte Streifen, von welchen der erste unweit D, der letzte unweit F, der mittlere zwischen E und b liegt. Die Beobachtungen werden entweder mit einem

(1) Ann. chim. phys [5] **11**, 571. — (2) Ber. 1877, 975. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 319. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 231.

Steinheil'schen Handspectroskop à vision directe, oder mit einem Glasprisma, dessen brechende Kante etwa 60° besitzt, vorgenommen.

Nach J. B. Hannay (1) läfst sich das *Mangan* aus seiner heifsen, stark sauren, salpetersauren Lösung abscheiden, wenn krystallisirtes Kaliumchlorat eingetragen wird.

Nach Ph. de Clermont und H. Guiot (2) erleidet das *Schwefelmangan* beim Kochen mit einer verdünnten Salmiaklösung in offenen Gefäfsen Zersetzung. Es entweicht Schwefelammonium und es bildet sich ein lösliches Doppelsalz von der Zusammensetzung $MnCl_2 + 16 NH_4Cl + H_2O$. Werden die Substanzen in geschlossenen Gefäfsen mit einander erhitzt, so läfst sich eine Zersetzung des Schwefelmangans nicht wahrnehmen.

Perrey (3) vergleicht die verschiedenen Methoden der *Braunsteinanalyse*.

Nach E. Erlenmeyer und O. Heinrich (4) lassen sich *Manganphosphate* durch Schmelzen mit überschüssigem kohlensaurem Alkali nicht vollständig zersetzen. Hingegen führt die Gibbs'sche (5) Methode der Analyse zu brauchbaren Resultaten. Solchen Manganphosphaten, welche die zur Bildung von phosphorsaurem Manganoxydulammoniak nothwendige Menge Phosphorsäure entweder nicht, oder doch nur in eben hinreichender Masse enthalten, wird zweckmäfsig eine bestimmte Menge einer Lösung von Dinatriumphosphat von bekanntem Gehalt zugesetzt.

C. Stöckmann (6) findet, dafs es bei der Analyse von Spiegeleisen unbedingt nöthig ist, das *Eisenoxydhydrat* zwei Mal zu fällen, um es von kleinen aber wechselnden *Mengen* von *Manganoxydul* zu trennen. Hierzu bemerkt C. Krämer (7),

(1) Chem. News **36**, 212. — (2) Compt. rend. **85**, 37. — (3) Dingl. pol. J. **226**, 194. — (4) Ann. Chem. **190**, 196. — (5) JB. f. 1867, 845. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 172; Dingl. pol. J. **225**, 108. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 384.

dafs das wiederholte Fällen bei gehörigem Auswaschen des Eisenoxydniederschlages umgangen werden könne.

Nach A. Classen (1) läfst sich *Eisenoxyd* quantitativ von *Mangan, Kobalt, Nickel und Zink* durch neutrales oxalsaures Kali und Essigsäure trennen, wodurch Eisenoxyd nicht, hingegen die übrigen Metalle als oxalsaure Salze gefällt werden.

Nach A. Funaro (2) lassen sich *Mangan* und *Eisen* am Besten mittelst Ammoniumbenzoat oder Ammoniumsuccinat trennen.

Nach W. W. Stoddart (3) ist das käufliche *Zinkoxyd* öfters mit kleinen Mengen *Zinksulfat* verunreinigt.

Die schon früher (4) erwähnte Arbeit von A. Mascazzini und G. Parodi ist neuerdings wieder (5) im Druck erschienen.

Nach A. R. Leeds (6) läfst sich *Zink*, welches in Mineralien in kleiner Menge enthalten ist, vor dem Löthrohr an folgendem Verhalten erkennen. Das Mineralpulver wird mit Kochsalz, oder mit Gemischen von Kochsalz und Soda oder von Jodkalium und Chlornatrium erhitzt und der erzeugte Beschlag mit Kobaltsolution befeuchtet. In manchen Fällen empfiehlt es sich, das Mineral zunächst mit kleinen Mengen Kalisalpeter zu schmelzen.

F. M. Lyte (7) erweiterte Sein (8) Verfahren der *volumetrischen Zinkbestimmung*.

Lecoq de Boisbaudran (9) berichtet Einiges über das *Gallium* (10). Chlorgalliumlösung wird von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag löst sich im Ueberschufs des Fällungsmittels auf. Aus einer zinkhaltigen Galliumsalzlösung wird das Gallium von kohlensaurem Natron zuerst abgeschieden. Kohlensaurer Baryt erzeugt in kalten Gal-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 471; Ber. 1877, 1816. — (2) Ber. 1877, 1888; Gazz. chim. ital. 1877, 286. — (3) Anal. 2, 118. — (4) JB. f. 1876, 998. — (5) Gazz. chim. ital. 1877, 222; Ber. 1877, 84 (Corresp.). — (6) Am. Chemist 7, 325. — (7) Chem. News 36, 89. — (8) JB. f. 1875, 957. — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 242. — (10) JB. f. 1876, 241.

liumsalzlösungen einen Niederschlag. Metallisches Cadmium schlägt aus einer zinkhaltigen Galliumlösung nichts nieder. Durch Schwefelwasserstoff werden essigsaure, ammoniakhaltige Galliumsalzlösungen gefällt. Das Schwefelgallium ist weiſs, es fällt mit den ersten Theilen Schwefelzink aus den Lösungen. Chlorgallium scheint nicht flüchtig zu sein.

Nach B. Brauner (1) eignet sich die folgende Methode sehr gut zur Bestimmung des *Kobalts* im salpetrigsauren Kobaltoxydkali. Eine gewogene Menge des gelben Salzes wird mit feingeschlämmtem und ausgeglühtem Quarzpulver in einem gewogenen Platintiegel innig gemischt, das Ganze wieder gewogen und geglüht. Die Gewichtszunahme der Kieselsäure (Probe minus Verlust) repräsentirt 27,26 Proc. Kobalt. Die mitgetheilten Resultate sind recht befriedigend. Befindet sich in einer Lösung neben wenig Kobalt viel Nickel, so bestimmt man in einem gemessenen Volum derselben Kobalt und Nickel gemeinschaftlich. Aus einer zweiten Probe wird das Kobalt als salpetrigsaures Kobaltoxydkali abgeschieden und dieses nach obiger Vorschrift weiter behandelt.

Nach T. L. Phipson (2) sind *Nickel-* und *Kobaltxanthat* in Wasser unlöslich. Das Nickelsalz löst sich leicht in Ammoniak, das Kobaltsalz fast nicht. Dieses Verhalten kann zur *Trennung* des *Nickels* vom *Kobalt* benutzt werden.

M. S. Cheney und E. S. Richards (3) trennen *Nickeloxydul* und *Eisenoxyd* nach folgender Methode. Die Lösung wird mit einer zur Abscheidung des Eisenoxyds ungenügenden Menge Ammoniak versetzt, alsdann Essigsäure zugefügt. Aus der klaren Lösung wird das Eisenoxyd mit phosphorsaurem Natron abgeschieden und im Filtrate das Nickel bestimmt.

F. Wöhler (4) sucht bei der *Trennung* des *Nickels* und *Kobalts* von den übrigen Elementen die lästige Behandlung mit Schwefelwasserstoff zu umgehen. Die siedend heiſse, nicht allzu

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 195. — (2) Chem. News **35**, 270 und **36**, 150; Compt. rend. **84**, 1459. — (3) Chem. News **36**, 162; Sill. Am. J. [3] **14**, 178. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 350; Ber. 1877, 546 u. 1548.

saure Lösung wird mit kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und in noch feuchtem Zustande mit einer concentrirten Lösung von Oxalsäure übergossen. Nickel und Kobalt werden in unlösliche Oxalate verwandelt, Arsensäure und Eisenoxyd gehen in Lösung.

R. Popper (1) benutzt zum Nachweise von *Nickel* neben *Kobalt* die Löslichkeit des Schwefelnickels in Schwefelammonium.

M. A. Riche (2) bestimmt das *Mangan* elektrolytisch. Die Lösung des Metalles befindet sich in einem Platintiegel, welcher als positive Elektrode dient. Darauf schlägt sich Mangansuperoxyd nieder. Eine Platinspirale wirkt als negative Elektrode. Die Gegenwart von Kupfer, Kobalt, Nickel, Zink, Magnesium, Aluminium, Alkalien und alkalischen Erden beeinflufst die Genauigkeit der Bestimmung nicht. Eisensalze müssen zuvor entfernt werden. Nach demselben Verfahren läfst sich *Blei* in der Form von Bleisuperoxyd abscheiden. Die Gegenwart von Silber, Eisen, Zink, Nickel, Kobalt, Thonerde, Magnesia, alkalischen Erden und Alkalien hat keinen Einflufs auf diese Bestimmung. *Nickel* (3) läfst sich aus ammoniakalischen Lösungen elektrolytisch abscheiden. *Zink* wird aus mit Essigsäure übersättigten ammoniakalischen Lösungen mittelst der Elektrolyse quantitativ niedergeschlagen.

A. Classen (4) schlägt vor, das *Mangan als Oxalat* aus seinen Lösungen abzuscheiden. Wird die Lösung eines Mangansalzes mit einer concentrirten Lösung von Kaliumoxalat (1 : 6) versetzt und alsdann starker Alkohol zugefügt, so scheidet sich alles Mangan als oxalsaures Manganoxydul ab. Das Salz ist mit Kaliumoxalat verunreinigt. Auch Essigsäure kann anstatt des Alkohols zur Ausfällung des Mangansalzes dienen. Am Besten gelingt die Fällung, wenn der concentrirten Manganlösung zuerst Kaliumoxalat und dann so lange concentrirte Essigsäure

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 483. — (2) Chem. News 36, 96; Compt. rend. 85, 226. — (3) Dieser JB. S. 1065. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 315 u. 470; Ber. 1877, 1815 u. 1824.

zugefügt wird, als noch ein Niederschlag entsteht. Die Methode liefert ungenügende Resultate, wenn in der Lösung des Mangansalzes erhebliche Mengen Salzsäure, Chlorammonium oder Chlorkalium enthalten sind. In ähnlicher Weise lassen sich *Kobalt*, *Nickel* und *Zink* als Oxalate abscheiden und bestimmen. Weniger günstig erweist sich die Methode zur Abscheidung von *Silber*, *Kupfer*, *Cadmium* und *Blei*.

R. Fresenius (1) beschreibt eine Methode zur Bestimmung des *Kupfers* und *Schwefels* in *kupferhaltigen Schwefelkiesen* und den daraus resultirenden *Abbränden* und *ausgelaugten Abbränden*. Zur Wasserbestimmung dienen gröfsere Portionen nicht zerkleinerten Materials und wird dasselbe dazu bei 100° getrocknet. Die Analyse wird alsdann mit geeignet präparirtem Material ausgeführt. Das Kupfer wird entweder als Sulfür oder als Metall gewogen. Es wird ein etwas verschiedenes Verfahren befolgt, je nachdem Kiese oder Abbrände in Untersuchung genommen werden. Durch Oxydation der Kiese mit 2 Theilen trockenem kohlensaurem Natron und 1 Thl. salpetersaurem Kali, durch Erhitzen der Abbrände mit 4 Thl. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Salpeter wird der Schwefel in Schwefelsäure umgewandelt. Die Schwefelsäure wird in bekannter Weise bestimmt.

Setzt man nach L. Cresti (2) den mit Wasser gewaschenen, aber nicht getrockneten Ueberzug von metallischem *Kupfer* auf Platindraht, wie er auf elektrolytischem Wege aus Kupfersalzen entsteht, einige Augenblicke einem Gemenge von Bromwasserstoff und Bromdampf aus (durch Zersetzen von Bromkalium mit Schwefelsäure gewonnen), so nimmt der Kupferüberzug eine tiefviolette Farbe an.

W. Hampe (3) berichtigt Seine früheren Angaben (4) über das *Atomgewicht des Kupfers*. Aus Seinen Versuchen ergiebt sich für dasselbe die Zahl 63,172.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 335. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 474; Gazz. chim. ital. 1877, 220; Ber. 1877, 1099. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 459. — (4) JB. f. 1875, 1009.

C. Rammelsberg (1) macht einige Angaben über die Bestimmung des *Kupferoxyduls* im *Kupfer*. Die von Karsten (2) (Behandlung mit Silbernitrat, welches Kupferoxydul unverändert lasse) vorgeschlagene Methode giebt ungenaue Resultate. Wird Kupferoxydul längere Zeit mit einer Lösung von überschüssigem Silbernitrat digerirt, so wird ein Theil des ersteren oxydirt, ohne daſs sich indessen ein bestimmtes Verhältniſs zu erkennen giebt.

G. Ph. Schweder (3) theilt einige Erfahrungen über die *elektrolytische Bestimmung* des *Kobalts* und des *Nickels* (4) mit. Das Nickel muſs aus stark ammoniakalischen Lösungen mittelst eines kräftigen Stromes abgeschieden werden. Gröſsere Mengen Salmiak dürfen in der Lösung nicht enthalten sein. Die Nickellösungen enthalten meistens ziemlich viel Eisen, welches sich nicht durch Ammoniak allein abscheiden läſst. Dasselbe muſs daher als basisch schwefelsaures Eisenoxyd entfernt werden. Das Nickel wird indessen durch die Elektrolyse nicht vollkommen aus seinen Lösungen abgeschieden.

F. C. Cloud (5) berichtet über die Bestimmung des *Kupfers* in Hochofen- („ore reducer") Schlacken.

Nach H. Fresenius (6) sind die Angaben von S. Kern (7) über *Ferrocyanuran* und *Ferrocyankupfer* in mehrfacher Hinsicht unrichtig. So entsteht beim Erwärmen der salzsauren Lösung von Ferrocyanuran mit einigen Tropfen Salpetersäure nur dann eine grüne Färbung, wenn das erstere Salz nicht ordentlich ausgewaschen, also mit Ferrocyankalium verunreinigt ist. Das Ferrocyankupfer löst sich zwar nicht in kalter verdünnter Salzsäure, wird aber von heiſser Säure zersetzt. Ferrocyanuran löst sich in kohlensaurem Ammoniak mit schwach gelber, Ferrocyankupfer darin mit blauer Farbe auf.

(1) Ber. 1877, 1780. — (2) System der Metallurgie **5**, 267; siehe Hampe, JB. f. 1874, 992. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 344; Dingl. pol. J. **225**, 65. — (4) JB. f. 1876, 1001. — (5) Chem. News **35**, 259. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 288. — (7) JB. f. 1876, 1002.

G. W. Wigner (1) macht auf die Zusammensetzung und die Eigenschaften des im Handel vorkommenden *Bleiwassers* aufmerksam.

R. Nietzki (2) gründet auf die Unlöslichkeit des *Jodthalliums* in concentrirten Jodkaliumlösungen ein Verfahren zur *quantitativen Bestimmung des Thalliums.* Aus verdünnten Thalliumlösungen wird zunächst das Thallium mit Jodkalium ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Schwefelsäure bis zur völligen Verjagung des Jods behandelt und die so gewonnene concentrirte Lösung titrirt.

R. V. Tuson und E. Neison (3) vervollkommnen die von Hannay (4) beschriebene volumetrische Methode der *Quecksilberbestimmung.* Sie verfahren im Allgemeinen hierbei derart, daſs Sie (auch bei Anwendung saurer Lösungen) nach Hinzufügung von wenig Chlorammonium mit kohlens. Kalium bis zur Bildung eines Niederschlags versetzen und nun die titrirte Cyankaliumlösung bis zur völligen Klärung hinzufügen. Nach dieser Modification läſst sich die Methode auch für salpetersaures sowie schwefelsaures Quecksilber und andere Quecksilbersalze gebrauchen.

E. Reichardt (5) theilt die Analysen eines *Markstücks* und eines *Zwanzigpfennigstücks* mit.

E. Drechsel (6) erhebt gegen die Volhard'sche (7) Methode der *Silberbestimmung* den Einwand, daſs sich Chlorsilber mit Rhodankalium umsetze, welches Verhalten das scharfe Erkennen der Endreaction unmöglich mache. Soll Silber bei Gegenwart von Chlorsilber oder Bromsilber bestimmt werden, so verdünnt man die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volum, filtrirt durch ein trockenes Filter und titrirt ein gemessenes Volumen des Filtrats. — O. Lindemann (8) stellt hingegen die Volhard'-

(1) Anal. **2**, 208. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 472. — (3) Chem. Soc. J. 1877, **2**, 679. — (4) JB. f. 1873, 945. — (5) Arch. Pharm. [3] **11**, 48. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 351; J. pr. Chem. [2] **15**, 191; Dingl. pol. J. **224**, 462. — (7) Dieser JB. S. 1074; JB. f. 1874, 998. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 352.

sche Methode der Silberbestimmung nach Seinen bei Blicksilber gewonnenen Erfahrungen dem Verfahren von Gay-Lussac als ebenbürtig zur Seite.

O. Lindemann (1) beschreibt ein Verfahren, nach welchem Er den *Gold-* und *Silbergehalt* des Blicksilbers ermittelt. Die Metalle werden durch Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht von einander geschieden. Das Gold wird von der Silberlösung mechanisch ohne Filter mittelst einer besonderen Manipulation getrennt und nach dem Auswaschen getrocknet und gewogen. Dieselbe Trennungsmethode der Niederschläge von Lösungen ist von P. T. Austen (2) empfohlen worden.

A. E. Arnold (3) berichtet über die Analyse von *Zinnerzen*. Das Zinnoxyd wird durch Wasserstoff bei mäſsiger Rothgluth reducirt und der Gewichtsverlust ermittelt. Das metallische Zinn wird in Eisenchlorid aufgelöst und das erzeugte Eisenoxydul bestimmt.

H. Pellet und A. Allart (4) bestimmen das *Zinn* maſsanalytisch, mittelst titrirter Lösungen von Eisen- oder Kupferchlorid.

J. Riban (5) macht auf die Eigenschaft der *Schwefelverbindungen* des *Platins*, sich unter gewissen Verhältnissen in *Schwefelammonium* zu lösen oder nicht zu lösen, aufmerksam. Reines Platinsulfür ist in Schwefelammonium und Alkalisulfiden unlöslich. Wird Platinchlorürlösung tropfenweise in die Lösung eines Sulfides eingetragen, so entsteht keine Fällung. Wird Schwefelalkali mit Schwefelplatin geschmolzen und die Schmelze mit Wasser behandelt, so geht Platin in Lösung. Die Metalle der Arsengruppe vermitteln die Auflösung des Schwefelplatins in Alkalisulfiden.

L. Huber (6) benutzt die Mischung der wässerigen Lösungen von *molybdänsaurem Ammoniak* und *Ferrocyankalium*

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 361. — (2) Chem. News **36**, 57. — (3) Chem. News **36**, 238. — (4) Bull. soc. chim. [2] **27**, 438. — (5) Compt. rend. **85**, 283; Bull. soc. chim. [2] **28**, 241. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 242.

als Reagens auf *freie Mineralsäuren*. Spuren von freien Säuren ertheilen der Lösung eine röthlichgelbe, gröfsere Mengen eine mehr oder weniger dunkelbraune Färbung, welche indessen durch den geringsten Ueberschufs von Alkali wieder verschwindet.

H. Uelsmann (1) bestreitet die Angaben Jungck's (2) über die *Zersetzbarkeit der Molybdänlösung* durch Belichtung, während Fresenius dieselben bestätigt (3). Um die Molybdänsäure aus Rückständen wieder zu gewinnen, werden die warmen Lösungen mit phosphorsaurem Natron ausgefällt, der Niederschlag wird ausgewaschen, in Ammoniak gelöst, diese Lösung mit Magnesiamixtur gefällt und das Filtrat eingedampft. Die Lösung scheidet während des Eindampfens Krusten von molybdänsaurem Ammoniak ab.

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.

Die wissenschaftliche *Station* für die Brauerei *Weihenstephan* (4) in München bespricht den Einflufs, welchen die längere Belichtung des *Wassers* auf seinen Gehalt an *organischen Substanzen* ausübt.

R. Popper (5) macht darauf aufmerksam, dafs sich die quantitative Analyse eines qualitativ bekannten Gemenges *organischer Verbindungen* durch die Methode der Gleichungen mit mehreren Unbekannten ausführen lasse. Man macht eine einfache Elementaranalyse des Gemisches und fügt zu der gewonnenen Gleichung $x + y + z + \ldots = u$ die betreffenden hinzu, welche sich mittelst des procentischen Kohlenstoff-Wasserstoffgehalts der fraglichen Körper ergeben. Hat man z. B. ein Gemenge von Stearinsäure, Naphtalin und Brenzkatechin und ge-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 52. — (2) JB. f. 1876, 271. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 58, Anm. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 359. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 429.

funden in 0,555 g Substanz : Kohlenstoff = 0,3936 und Wasserstoff = 0,0422, so lauten die Gleichungen :

$$\text{I.} \quad x + y + z = 0{,}555;$$

$$\text{II.} \quad \frac{216}{284}\,x + \frac{120}{128}\,y + \frac{72}{110}\,z = 0{,}3936;$$

$$\text{III.} \quad \frac{36}{284}\,x + \frac{8}{128}\,y + \frac{6}{110}\,z = 0{,}0422,$$

worin die Nenner die Molekulargewichte der einzelnen Körper, die Zähler Kohlenstoff- resp. Wasserstoffatomgewichte derselben ausdrücken.

W. Dittmar und H. Robinson (1) berichten über Versuche zur *Bestimmung der organischen Materien in Trinkwässern.* Zur Bestimmung des Kohlenstoffs wurde eine gröfsere Menge Wasser mit schwefliger Säure versetzt und in einem schiefstehenden Gefäfse concentrirt, hierauf der Kohlenstoff des Rückstandes durch Verbrennung und Ueberführung in Kohlensäure bestimmt. Die Analyse mufste wegen den kleinen Mengen der vorhandenen Substanzen nach einem besonderen Verfahren ausgeführt werden. Die Verbrennung mit chromsaurem Blei erwies sich als unthunlich oder erforderte doch ganz besondere Vorsichtsmafsregeln, da das Salz Kohlensäure (Spuren, *B.*) aus der Luft absorbirt und energisch zurückhält. Dagegen kann Kupferoxyd verwendet werden. In eine ziemlich weite Verbrennungsröhre wird eine Silberdrahtspirale und eine Lage Kupferoxyd eingeführt und die Röhre mit dem Apparat zur Absorption des Wassers verbunden. Der letztere besteht aus einer V-Röhre, welche mit einer Lösung von Chromsäure in 60procentiger Schwefelsäure beschickt ist. Die Röhre wird jetzt geglüht und ein Strom reiner Luft durchgeleitet. Nach dem Erkalten wird ein Platinschiffchen, in welchem sich der Wasserrückstand befindet, in die Röhre eingeführt und zur Verbrennung geschritten. Die Kohlensäure wird von Natronkalk absorbirt. Zur Bestimmung des Stickstoffs wird ein Liter Wasser mit Hülfe eines geeignet construirten Wasserbades, welches directe Erhitzung

(1) Chem. News **36**, 26.

gestattet, aber Ueberhitzung vermeidet, concentrirt. Die entweichenden Dämpfe werden condensirt. Die ersten 150 ccm des Destillats enthalten Ammoniak, dessen Menge mit Hülfe des Nefsler'schen Reagenses festgestellt wird. Zur Zersetzung der im Wasser enthaltenen Nitrate und Nitrite erfolgt die weitere Concentration erst nach Zugabe von schwefliger Säure, Eisenchlorid und schwefelsaurem Kalium. Letzteres Salz soll nur den Trockenrückstand vermehren. Dieser wird in ein Kupfer- oder Silberschiffchen gebracht, mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, 3 g eines geschmolzenen Gemisches gleicher Theile Barythydrat und Aetznatron zugefügt und alsdann in einer kurzen Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrome verbrannt. Das erzeugte Ammoniak wird in Salzsäure aufgefangen. Vor der Verbrennung mufs die Röhre im Wasserstoffstrom ausgeglüht werden, weil sonst ein wenig zu viel Ammoniak erhalten wird. J. A. Wanklyn (1) macht einige Bemerkungen zu dieser Abhandlung.

E. Klobukowski (2) empfiehlt die von E. Kopp (3) vorgeschlagene Methode zur *Bestimmung* der *Halogene in organischen Substanzen.* Dieselbe erfordert reines Eisenoxyd, welches durch Glühen von reinem Eisensulfat an der Luft erhalten wird, eng gewundene Eisendrahtspiralen aus dünnem Claviersaitendraht und wasserfreies kohlensaures Natron. In eine geeignet hergerichtete Verbrennungsröhre wird das Gemenge der Substanz mit Eisenoxyd gebracht, hierauf werden die Eisenspiralen eingeführt und der übrige Raum der Röhre mit entwässertem kohlensaurem Natron ausgefüllt. Alsdann wird die Verbrennung vorgenommen. Die übrigen Operationen ergeben sich von selbst.

Sorokin (4) theilt mit, dafs sich die ganze Menge der in Wasser oder defibrinirtem Blute gelösten *Blausäure* durch Destillation nur schwer austreiben lasse. Ein Kohlensäurestrom

(1) Chem. News **36**, 42. — (2) Ber. 1877, 290. — (3) JB. f. 1875, 922. — (4) Bull. soc. chim. [2] **28**, 110 (Corresp.).

treibt hingegen aus einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Cyankalium alle Blausäure aus.

J. Volhard (1) berichtet in einer ausführlichen Abhandlung über die *Anwendung des Schwefelcyanammoniums in der Mafsanalyse* (2). Verdünnte Rhodansalzlösungen lassen sich in verschlossenen Gefäfsen jahrelang aufbewahren, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. Sie können zur Bestimmung des Silbers selbst dann verwendet werden, wenn dieses mit anderen Metallen in Lösung ist. Ausnahmen machen hiervon das Quecksilber und das Palladium. Auch die durch Silber aus sauren Lösungen fällbaren Körper, wie Chlor, Brom, Jod und Cyan, lassen sich durch Resttitrirung rasch bestimmen. Durch Resttitrirung der Rhodanwasserstoffsäure mit Silberlösung können umgekehrt auch die als Schwefelcyanverbindungen fällbaren Körper bestimmt werden, z. B. das Kupfer. Endlich beschreibt Volhard noch eine mafsanalytische Bestimmungsmethode des *Quecksilbers*, welche genaue Resultate liefert. — Bei der Silbertitrirung sind folgende Punkte hervorzuheben. Die Silberlösung mufs stark sauer sein, entgegen den Angaben von Brügelmann (3), nach welchem die Säure so weit wie zulässig abgestumpft werden soll. Das Eisenrhodanid wird nämlich von kalter Salpetersäure nur langsam zersetzt. Salpetrige Säure hingegen zerstört die Rhodanwasserstoffsäure schon in der Kälte. Dieser Punkt ist von Wichtigkeit, da reine Salpetersäure durch Belichtung allmählich reducirt wird. In den Münzstätten wird das Silber gegenwärtig nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren und um dieses zu controliren noch auf trockenem Wege bestimmt. Die Volhard'sche Methode bietet einen Ersatz für eine dieser Proben. — Legirungen, welche bis zu 70 Proc. Kupfer enthalten, lassen sich leicht mit Hülfe der Methode analysiren. Enthalten sie mehr Kupfer, so wird das Silber aus ihrer Lösung zunächst mit überschüssiger Rhodanlösung ausge-

(1) Ann. Chem. 190, 1. — (2) JB. f. 1874, 998. — (3) Dieser JB. S. 1050.

fällt und die Kupferlösung mit einem Carmichael'schen Saugfilter (1) entfernt, welches durch den Fall eines gleichmäſsigen Wasserstrahls in Thätigkeit gesetzt wird. Das Rhodansilber wird hierauf durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure zerstört. Die erhaltene Silberlösung ist in gewöhnlicher Weise zu titriren. — Volhard theilt eine gröſsere Zahl von Feingehaltsbestimmungen mit, welche von H. Riederer ausgeführt worden sind, um Sein Verfahren mit der Capellenprobe und der Gay-Lussac'schen Methode zu vergleichen. — Bei der titrimetrischen Bestimmung der Halogene sind folgende Punkte zu beachten. Frisch gefälltes und zusammengeballtes Chlorsilber wird von Rhodanwasserstoffsäure in Rhodansilber und Salzsäure zerlegt. Die Umsetzung geht rasch von statten, wenn Chlorsilber mit Rhodanammoniumlösung einige Minuten geschüttelt, die Lösung abgezogen und der Rückstand wiederholt derselben Behandlung unterworfen wird. Namentlich in ammoniakalischen Flüssigkeiten erfolgt die Umsetzung sehr rasch. Es läſst sich demungeachtet der Gehalt einer salpetersauren Lösung an Silber auch bei Gegenwart von Chlorsilber (2) bestimmen, wenn man die Flüssigkeit nicht zu oft umschüttelt, damit das Chlorsilber den Flüssigkeitstheilchen keine allzu groſse Oberfläche darbietet. Die Erkennung der Endreaction erfordert indessen einige Uebung, da die Färbung der Flüssigkeit durch die Vermehrung des Reagenses nicht verstärkt wird. Bromsilber wird schwieriger als Chlorsilber, Jodsilber gar nicht von Rhodanwasserstoffsäure zersetzt. Dieses Verhalten kann indessen nicht zur Trennung von Chlor und Brom, wohl aber zur Scheidung von Chlor und Jod benutzt werden. Die Endreaction bei der Titration der Bromwasserstoffsäure ist ersichtlich an der lichtbräunlichen, nicht mehr verschwindenden Färbung der Flüssigkeit. Obwohl das Jodsilber nicht von Rhodanwasserstoffsäure zersetzt wird, erfordert die Titration der Jodide gewisse Vorsichtsmaſsregeln, weil das ausfallende Jodsilber andere Salze mit nieder-

(1) JB. f. 1870, 922. — (2) Dieser JB. S. 1069.

zureiſsen und verhältniſsmäſsig fest zu binden vermag. Die Lösung wird zunächst mit überschüssiger Silberlösung versetzt und umgeschüttelt, wodurch mitgerissenes Jodmetall in Jodsilber umgewandelt wird. Alsdann werden der Flüssigkeit 5 ccm Eisenlösung und etwas Salpetersäure beigemischt und hierauf Rhodanlösung unter jeweiligem Umschütteln eingetröpfelt, bis die Färbung nicht mehr verschwindet. — Im Vereine mit der Carius'schen Methode ist das Volhard'sche Verfahren anwendbar bei der Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen. — Sollen Silberhalogene neben Rhodanverbindungen erkannt und bestimmt werden, so müssen die letzteren zerstört werden. Dieses gelingt, wenn das Gemisch mit concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volum Wasser versetzt ist, erhitzt wird. Alsdann wird etwas Salpetersäure zugefügt. — Uebrigens wird die Rhodanwasserstoffsäure von sehr verdünnter Salpetersäure bei 100° oxydirt. Dieses Verhalten läſst sich verwerthen, wenn Salzsäure, welche der Rhodanwasserstoffsäure beigemischt ist, bestimmt werden soll. Bei Gegenwart von Brom- resp. Jodwasserstoffsäure ist es dagegen nicht benutzbar. — Da das Cyansilber von Rhodanwasserstoffsäure äuſserst rasch in Rhodansilber umgewandelt wird, so ist eine Filtration bei der Bestimmung der Blausäure erforderlich. Die freie Blausäure ist auſserordentlich flüchtig, sie muſs daher in äuſserst verdünnten Lösungen bestimmt werden. — Nach Volhard ist übrigens auch die Titration der Blausäure nach dem Liebig'schen Verfahren in äuſserst verdünnter Lösung vorzunehmen, wenn genaue Resultate erhalten werden sollen. — Die Unlöslichkeit des Kupferrhodanürs wird zur Bestimmung des *Kupfers* benutzt. Die Kupferlösungen werden mit schwefliger Säure und einem Ueberschuſs der Rhodanlösung versetzt, auf ein gewisses Volum verdünnt, hierauf wird das Kupferrhodanür auf einem trockenen Filter gesammelt und endlich in einem gemessenen Volumen des Filtrats die Menge der Rhodanwasserstoffsäure bestimmt. Gröſsere Mengen Eisenoxyd dürfen hierbei nicht zugegen sein, da das Eisenoxyd sich in bekannter Weise mit Kupferoxydulsalzen umsetzt. — Quecksilberoxydsalze entfärben die Lösung des Eisenrhoda-

nids rasch, aber nur dann vollkommen, wenn sie in kleinem Ueberschusse vorhanden sind. Das *Quecksilber* kann daher titrimetrisch in ähnlicher Weise wie das Silber bestimmt werden, wenn die Lösungen nur wenig sauer sind. Die Analysen ergeben zwar nicht ganz scharfe, aber immerhin hinreichend genaue Werthe.

Nach C. Moldenhauer (1) ist das reine *Cyankalium* (2) in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Nach E. Salkowski (3) wird die *Harnsäure des Harns* in folgender Weise bestimmt. 200 ccm Harn werden mit kohlensaurem Alkali stark alkalisch gemacht, nach einer Stunde 20 ccm concentrirte Salmiaklösung hinzugefügt und läfst man das Gemisch 48 Stunden bei kühler Temperatur stehen. Nachdem der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht und 2 bis 3 Mal gewaschen ist, wird dieses alsdann mit verdünnter Salzsäure vollgegossen und das Filtrat aufgefangen. Dieses Verfahren wiederholt man so oft bis das harnsaure Ammoniak augenscheinlich in Harnsäure übergegangen ist. Das Filtrat bleibt 6 Stunden stehen. Die ausgeschiedene Harnsäure wird der anderen beigefügt, darauf zweimal mit Wasser, sodann bis zur Neutralität des Filtrats mit Alkohol ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Zu der erhaltenen Zahl addirt man 0,030 (das Gewicht Harnsäure, welches im 200 ccm Wasser löslich ist). Dünne Harne müssen eingedampft werden, bis sie das spec. Gewicht 1,017 bis 1,020 erlangt haben.

Nach H. Schiff (4) entsteht beim Zusammentreffen von *Furfurol mit Harnstoffnitrat* eine tief violette Lösung, welche allmählich einen schwarzen Körper abscheidet und farblos wird. Beim Versetzen einer Lösung von Harnstoff in etwa 3 Theilen concentrirter Furfurollösung mit wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure erwärmt sich die Flüssigkeit, färbt sich prachtvoll purpurviolett und erstarrt endlich zu einer festen braunschwarzen

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 199. — (2) JB. f. 1875, 234. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 371. — (4) Ber. 1877, 773; Gazz. chim. ital. 1877, 348.

Masse. Furfurollösungen erlangen, wenn sie wenige Tage im Dunkeln aufbewahrt werden, die Eigenschaft, von Mineralsäuren gefärbt zu werden. Wird ein kleiner Harnstoffkrystall mit einem Tropfen fast gesättigter wässeriger Furfurollösung übergossen und ein Tropfen Salzsäure von 1,10 spec. Gewicht zugefügt, so erfolgt eine Farbenreaction, welche von Gelb durch Grün, Blau in Violett, endlich in Purpurviolett übergeht. Unter verschiedenen Amiden, welche Schiff prüfte, zeigte nur das *Allantoïn* ein ähnliches Verhalten.

Nach G. Hüfner (1) läfst sich aus einer verdünnten Harnstofflösung mittelst unterbromigsauren Natrons (2) nicht die theoretische Menge Stickstoff austreiben. Da indessen zwischen der Concentration der Lösung und dem Deficit an Stickstoff ein constantes Verhältnifs herrscht, lassen sich bei der *Analyse des Harnstoffs* dennoch sehr gute Resultate erhalten, wenn der Berechnung die Formel $h = \frac{v\,(b-b')}{760\,(1 + 0{,}00366\,t)} \cdot \frac{1}{354{,}3}$, worin h die abgelesene Menge Stickstoff, b' die Tension des Wasserdampfes und der Factor $\frac{1}{354{,}3}$ die Constante bedeuten, zu Grunde gelegt wird.

J. J. Coquillion (3) hat Weiteres über Seine Methode (4) zur Bestimmung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, welche mit Luft gemengt sind, mitgetheilt.

Nach S. F. Pecham (5) wird das *Rohpetroleum* am Besten in folgender Weise analysirt. Die Probe wird in eine an beiden Enden in Spitzen ausgezogene und gewogene Glasröhre von geringer lichter Weite eingesaugt und die Röhre zugeschmolzen. Die Röhre wird hierauf wieder gewogen, ihr eines Ende abgebrochen, beide Stücke in ein Platinschiffchen gebracht und dieses so rasch wie möglich in eine Verbrennungsröhre eingeführt. Die Verbrennung erfolgt im Sauerstoffstrome mit Anwendung von

(1) Zeitschr. physiolog. Chem. 1, 350. — (2) Vgl. JB. f. 1871, 867 und f. 1874, 1052. — (3) Compt. rend. 85, 1106. — (4) JB. f. 1876, 959. — (5) Am. Chemist 7, 327.

Asbest, welcher mit Kupferoxyd durchsetzt und mit Platindraht umsponnen ist.

C. Vincent (1) berichtet über die Niederschläge, welche wässerige *Trimethylaminlösung* in *Metallsalzlösungen* hervorruft.

G. Fleury (2) empfiehlt eine Mischung von vier Volumen *Amylalkohol* und einem Volum *Aether* zum Ausschütteln des Alkohols aus wässerigen Flüssigkeiten (Weinen, Branntweinen).

Das Experiment von G. Vulpius (3), betreffend die Verdunstung des *Aethers*, ist auch in einer anderen (4) Zeitschrift beschrieben worden.

Th. Rosenbladt (5) beschreibt eine Methode, welche den Gehalt des Spirit. nitri dulcis an *Salpetrigsäureäther* zu ermitteln gestattet. Ein bekanntes Gewicht des Präparates wird mit kalter Kalilauge verseift und das entstandene salpetrigsaure Kalium mittelst eines Ammoniaksalzes zu Stickstoff in einer Kohlensäureatmosphäre reducirt. Der Stickstoff wird gemessen.

R. Böttger (6) empfiehlt folgendes Verfahren zum Nachweise von *Zucker im Glycerin*. 5 Tropfen eines auf Zucker zu prüfenden Glycerins werden mit 100 Tropfen destillirten Wassers, einem Tropfen Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht und 30 bis 40 mg molybdänsaurem Ammoniak versetzt und das Ganze gekocht. Bei Gegenwart von Zucker färbt sich die Flüssigkeit intensiv blau.

A. Sauer und E. Ador (7) erhalten bei der *Analyse* des *Nitroglycerins* (8) nur dann gute Resultate für den Stickstoff, wenn das Nitroglycerin mit Kupferoxyd nach der Methode von Dumas verbrannt wird.

J. Lefort (9) hat dargethan, dafs der durch Essigsäure in den Auflösungen wolframsaurer Alkalien hervorgerufene

(1) Bull. soc. chim. [2] 27, 194. — (2) Compt. 84, 1169. — (3) JB. f. 1874, 330. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 222. — (5) Russ. Zeitschr. Pharm. 16, 257. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 508. — (7) N. Arch. ph nat. 60, 508. — (8) Vgl. Beckerhinn, JB. f. 1876, 1009. — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 358; vgl. JB. f. 1876, 271.

Niederschlag wasserhaltiges *wolframsaures Alkali* von wechselnder Zusammensetzung ist.

L. Goldschmidt (1) berechnet den *Essigsäuregehalt eines Essigs* aus der Menge Kohlensäure, welche derselbe mit saurem kohlensaurem Natron entwickelt. Das Volum der Kohlensäure wird gemessen.

C. Jehn (2) läßt gleichfalls zur *Werthbestimmung des Essigs* denselben auf Natriumdicarbonat einwirken und mißt entgegen Vohl (3) das Volumen der entwickelten Kohlensäure.

H. Vohl (4) ermittelt zur Werthbestimmung des *Speiseessigs und Essigsprits* die Gewichtsmenge der von den betreffenden Untersuchungsproben aus Natriumdicarbonat entwickelten Kohlensäure und beschreibt den von Ihm hierzu verwendeten Apparat.

F. Jean und H. Pellet (5) empfehlen, die Titration der *Oxalsäure* und *oxalsaurer Salze* mit *Barytwasser* auszuführen. Die freie Säure wird zunächst mit Natron scharf neutralisirt, die Lösung mit überschüssigem Barytwasser versetzt und hierauf der nicht gebundene Baryt mit Schwefelsäure zurücktitrirt.

O. Binder (6) findet in einer Probe käuflicher *Oxalsäure* etwa 0,4 Proc. *Schwefelsäure.*

Nach G. Papasogli und A. Poli (7) wird ein Gemenge von Schwefelsäure und Kaliumdichromat durch *Aepfelsäure* unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs reducirt. *Citronensäure* reducirt das Gemenge gleichfalls, *Bernsteinsäure* nicht. Beide Säuren entwickeln mit demselben indeſs keinen Geruch.

Nach A. H. Allen (8) lassen sich *Weinsäure* und *Citronensäure* in alkoholischer Lösung mittelst einer solchen von essigsaurem Kalium trennen. Der Niederschlag enthält die Weinsäure, welche als saures Kaliumsalz gewogen werden kann.

(1) Arch. Pharm. [3] **10**, 414. — (2) Ber. 1877, 2108. — (3) Siehe diese Seite. — (4) Ber. 1877, 1807. — (5) Chem. News **35**, 248; Bull. soc. chim. [2] **27**, 204. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 334. — (7) Ber. 1877, 1383; Gazz. chim. ital. 1877, 294. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 251.

M. A. Muter (1) bedient sich zur Trennung des Oleïns von Magarin und Stearin der üblichen Methode der Behandlung der Bleiverbindungen (Pflaster) mit Aether, in welchem die Bleioleïnverbindung löslich ist, nur mit dem Unterschiede, dafs er die Bleisalze durch Wechselzersetzung der neutralen Alkaliverbindungen (Seifen) mit essigsaurem Blei darstellt. Die Seifen werden durch alkoholisches Kali bereitet. Die ätherische Lösung des oleïnsauren Bleies wird darauf mit Chlorwasserstoff zersetzt und das Oleïn nach dem Trocknen bei 212° gewogen.

O. Lohse (2) berichtet über die Verwendbarkeit des *Fettgases* zu *Gasgebläsen*.

Johnson (3) beschreibt einen Apparat zur *Fettextraction* für quantitative Bestimmungen.

C. F. C. (4) beschreibt eine *Analyse* von *Seifen*, welche im Wesentlichen nichts Neues bringt (5). Das unverbundene Alkali in der Seife bestimmt Er derartig, dafs Er sie aus der Lösung durch Kochsalz fällt und den Gehalt des im Filtrat gefundenen Alkali's von dem Gesammtgehalt an Alkali abzieht.

A. Grätzel (6) hat eine Zusammenstellung von Reactionen auf *Kreosot* und *Phenol* (Carbolsäure) für pharmaceutische Zwecke veröffentlicht.

D. Lindo (7) empfiehlt folgende Methode zur Erkennung der *Carbolsäure* mittelst *Salpetersäure*. 30 Tropfen eines Gemisches von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser werden mit 8 bis 10 Tropfen einer wässerigen Lösung von Carbolsäure versetzt. Das Gemenge färbt sich auf Zugabe von 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure erst tiefbraun, nach einigem Umrühren schön roth.

A. Almén (8) berichtet über die relative Empfindlichkeit der *Carbol-* und *Salicylsäure*reactionen. Die Empfindlichkeits-

(1) Anal. **2**, 73. — (2) Ann. Phys. [2] **2**, 479. — (3) Sill. Am. J. [3] **13**, 196. — (4) Chem. News **35**, 2. — (5) JB. f. 1852, 746; f. 1868, 980; f. 1869, 967; f. 1870, 1050; f. 1875, 969 und besonders f. 1874, 1011. — (6) Arch. Pharm. [3] **10**, 130. — (7) Chem. News **36**, 155 und 179. — (8) Arch. Pharm. [3] **10**, 44.

grenze der Farbenreaction zwischen Eisenchlorid (1) und Phenol ist 1 : 3000, zwischen unterchlorigsaurem Natron, Ammoniak und Phenol 1 : 5000. Die Reaction mit Anilin und unterchlorigsaurem Natron (2) tritt noch bei 1 : 50000 = 60000 ein, aber mifsglückt öfters. Bromwasser (3) giebt noch bei 1 : 60000 Verdünnung der Phenollösung eine Fällung von Tribromphenol· Die Reaction mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und einer Spur salpetriger Säure findet bei 1 : 15000 eine Grenze, die Reaction mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und etwas salpetriger Säure kommt bei einer Verdünnung von 1 : 200000 nicht mehr zum Vorschein. Das Millon'sche Reagens (4) reagirt am empfindlichsten auf Phenol. Es wirkt noch bis 1 : 2000000. Salicylsäure läfst sich erkennen mit Eisenchlorid in Verdünnung von 1 : 30000, mit Brom in Verdünnung von 1 : 10000, mit Millon'schem Reagens in Verdünnung von 1 : 1000000. Ammoniak und unterchlorigsaures Natron zeigen die Salicylsäure bei 1 : 1000 Verdünnung nicht mehr an.

Nach R. Böttger (5) läfst sich *Buchenholztheerkreosot* von *Steinkohlentheerkreosot* daran unterscheiden, dafs das erstere in verdünnter wässeriger Lösung (1 Tropfen auf 40 ccm Wasser) mit Eisenchlorid eine schmutzig bräunlichgelbe Färbung, das letztere eine kaum sichtbare bläulichviolette Färbung liefert.

Nach H. Hager (6) giebt nur vollkommen reine *Salicylsäure* (7) eine farblose Lösung mit concentrirter Schwefelsäure.

M. A. Muter (8) benutzt zur Bestimmung der Salicylsäure eine colorimetrische Analyse mittelst Eisenoxydlösung; um die Säure in Milch, Bier und ähnlichen Flüssigkeiten zu entdecken dialysirt man dieselben und prüft die dialysirte Lösung mit Eisenchlorid. Auch Borsäure läfst sich durch Dialyse zweckmäfsig aus Milch und Bier abscheiden.

(1) JB. f. 1871, 950. — (2) JB. f. 1873, 705. — (3) JB. f. 1871, 940. — (4) JB. f. 1850, 618. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 129. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 259. — (7) JB. f. 1876, 1015. — (8) Anal. 2, 198.

Nach R. Böttger (1) ist das *salicylsaure Kali* ein weit empfindlicheres Reagens auf *Eisenoxydsalze* als das Rhodankalium oder das Rhodanammonium.

Nach Russel und W. Lapraik (2) vermag eine Lösung von *pyrogallussaurem Kalium* (von welcher Concentration? *B.*) 58 bis 59 Proc. *Stickoxyd* zu absorbiren. Eine mit Sauerstoff gesättigte Lösung absorbirt 76 Proc. Stickoxyd. Kalilösung absorbirt langsam 75 bis 77 Proc. Stickoxyd. Pyrogallussäure verändert weder Stickoxyd noch Stickoxydul; pyrogallussaures Kalium übt keine Einwirkung auf Stickoxydul aus.

O. Loew (3) empfiehlt *Pyrogallochinon* als empfindliches *Reagens* auf *freien Sauerstoff*.

J. P. Dahlem (4) benutzt *Tannin* zur Erkennung der Schimmelpilze in Brauch- und Trinkwasser. Versetzt man nämlich dieses mit einer fünfprocentigen Tanninlösung, so kann man, falls eine Trübung (von Eiweifsstoffen) entsteht, mit Sicherheit auf die Anwesenheit der Pilze rechnen, welche überdiefs auf den bei der Trübung erscheinenden Häuten mikroskopisch nachgewiesen werden können.

J. Löwenthal (5) berichtet über eine Verbesserung Seiner *Methode der Gerbsäurebestimmung* (6). Zur Trennung des Gerbstoffs von anderen Körpern wird eine mit Kochsalz vollkommen gesättigte Leimlösung benutzt. Zunächst wird die Chamäleonmenge festgestellt, welche der Auszug einer bestimmten Menge Gerbstoff zur Oxydation beansprucht, alsdann in einer anderen Portion desselben Auszugs der Gerbstoff mit Hülfe der Leimlösung vollkommen abgeschieden und der im Filtrat befindliche überschüssige Leim mit Chamäleon, wobei Indigolösung als Indicator benutzt wird, bestimmt. Die Differenz an Chamäleonlösung ergiebt die Menge des Gerbstoffs. Es werden natürlich immer nur gleichartige Auszüge verglichen (Sumach mit Sumach, Galläpfel

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 238. — (2) Chem. News **35**, 191. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 475; J. pr. Chem. [2] **15**, 326; vgl. auch diesen JB. S. 569. — (4) Dingl. pol. J. **225**, 201. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 33 u. 179 und 201. — (6) Vgl. JB. f. 1860, 680.

mit Galläpfel). Dieselbe Methode kann auch zur Bestimmung der *Cochenille* benutzt werden.

Tentin (1) sucht die Fehler, welche der *Werthbestimmung des Indigs* durch Messung des Reductionsvermögens desselben anhaften, dadurch zu umgehen, daſs Er in einem Salleron-schen Colorimeter die schwefelsaure Lösung einer abgewogenen Indigprobe mit einer jedesmal frisch hergestellten Normallösung vergleicht. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den Ausfärbeversuchen.

H. M. Wilson (2) hat constatirt, daſs die Bestimmung von *Indigo* durch Ueberführung in Isatin mittelst Kaliumpermanganat auch bei Gegenwart von Eisen anwendbar ist, da Eisenoxydsalze Indigo nicht oxydiren und aus einer Lösung von Eisensalzen und Indigschwefelsäure durch Chlorbaryum der Indigo völlig gefällt wird.

Nach H. M. Vogel (3) wird *Fuchsin* im *Himbeerfarbstoff* zweckmäſsig folgendermaſsen nachgewiesen. Je 2 ccm verdünnten Himbeersyrup werden zu dem Ende mit einem Tropfen officineller Salpetersäure vermischt und sodann mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Letztere zerstört den Himbeerfarbstoff und läſst sich das Fuchsin danach spectralanalytisch nachweisen.

F. A. Manning (4) bezeichnet die von J. B. Bros (5) beschriebene Methode der *Anthracenbestimmung* als von Ihm herrührend.

E. Schunck und P. Römer (6) verwenden das Spectroskop zur Erkennung von Spuren *Alizarin* (1 Proc.), welche in *Purpurin* enthalten sind. Werden alkalische Lösungen beider Substanzen der Luft ausgesetzt, so wird das Purpurin vollkommen zerstört, das Alizarin bleibt unverändert. Die Methode gestattet den Nachweis von 0,05 mg Alizarin (7).

Nach H. W. Vogel (8) ist dem Purpurin des Handels Cochenille beigemengt. Durch Belichtung werden wässerige

(1) Monit. scientif. [3] **7**, 1148. — (2) Chem. News **36**, 279. — (3) Ber. 1877, 1431. — (4) Chem. News **35**, 10. — (5) JB. f. 1876, 1019. — (6) Ber. 1877, 175; Dingl. pol. J. **224**, 462 und Chem. News **35**, 82. — (7) Vgl. diesen JB. S. 591. — (8) Ber. 1877, 157; JB. f. 1876, 997.

Purpurinlösungen sehr rasch gebleicht. — Die in reinem Wasser erscheinenden Purpurinstreifen können mit Hülfe von Salmiak weggeschafft werden. Spuren Kalksalz üben einen günstigen Einflufs auf die Deutlichkeit des *Absorptionsspectrums des Purpurins* aus. — Auch von F. von Lepel (1) wird der günstige Einflufs der Kalksalze hervorgehoben. Derselbe macht auf die allgemeine Verbreitung der Magnesia aufmerksam. H. W. Vogel (2) macht hierzu einige Bemerkungen.

E. Luck (3) empfiehlt *Phenolphtaleïn* (4) als *Indicator* für die Alkalimetrie, weil seine Lösung durch sehr wenig Alkali purpurroth gefärbt wird und diese Färbung durch ein Minimum von Säureüberschufs wieder verschwindet.

J. Dreschfeld (5) benutzt zu mikroskopischen Untersuchungen als *Tinctionsflüssigkeit* die Lösung von einem Theil *Eosin* in 1000 bis 15000 Theilen Wasser.

C. Rennard (6) theilt die Erfahrungen mit, welche Er bei der *Abscheidung der Alkaloïde aus Leichentheilen*, Fruchtsäften u. s. w. gesammelt hat.

Nach B. H. Paul (7) enthält das *schwefelsaure Chinin* des Handels öfters *Cinchonidin*.

E. Johanson (8) zeigt in einer gröfseren Arbeit, dafs die von J. C. Bernelot Möns (9) empfohlene *Trennungs-* und *Bestimmungsmethode* der *Chinaalkaloïde* unzuverlässig ist. Die Arbeit gestattet keinen Auszug.

Nach J. Regnauld (10) zeigen *Chininlösungen* (11) eine Verstärkung der *Fluorescenz*, wenn sie mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt werden.

G. Pellagri (12) benutzt die Farbenreaction, welche salzsaures Morphin beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 120° zeigt, zur *Entdeckung des Morphins*.

(1) Ber. 1877, 159. — (2) Ber. 1877, 374. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 332. — (4) JB. f. 1871, 489. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 130. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 139. — (7) Anal. 2, 7. — (8) Arch. Pharm. [3] 10, 418. — (9) JB. f. 1876, 1028. — (10) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 114. — (11) Vgl. JB. f. 1875, 769. — (12) Ber. 1877, 1384; Gazz. chim. ital. 1877, 297.

Nach D. Lindo (1) läfst sich *Santonin* in folgender Weise erkennen. Das Santonin wird mit concentrirter Schwefelsäure digerirt und werden kleine Mengen Eisenchlorid zugegeben. Die anfangs auftretende schwach rothe Färbung verwandelt sich alsbald in das schönste Purpur.

E. Dannenberg (2) wird durch das Auffinden eines dem Colchicin (3) gleichenden Alkaloïds in einer *Biersorte* zu einigen Studien über das *Colchicin* veranlafst. Feingehalktes Fleisch oder Fleischextract wurden je mit verschiedenen Mengen Colchicin versetzt. Das Alkaloïd wurde nach dem Stas-Otto-schen Verfahren (4) wieder abgeschieden. Von der Vorschrift wurde nur insofern abgewichen, als anstatt des Aethers Chloroform und Amylalkohol zum Ausschütteln des Alkaloïds dienten. Die beiden zuletzt genannten Lösungsmittel erweisen sich viel geeigneter zum Extrahiren des Colchicins aus sauren Lösungen, als der Aether. Sie selbst besitzen gleiches Lösungsvermögen. Das Colchicin widersteht der Fäulnifs; von seinen Reactionen ist diejenige mit Salpetersäure am empfindlichsten. — Hierzu, wie zu der Abhandlung von H. v. Geldern (5) macht R. S. Tj. Moddermann (6) einige Bemerkungen, welche auf die Gegenwart unvermeidlicher Bierbestandtheile als Hindernisse für die Untersuchung des *Biers* auf Alkaloïde hinweisen.

O. Maschke (7) empfiehlt eine kleine Abänderung der von E. Brücke (8) modificirten *Böttger'schen Zuckerprobe* (9). Man fällt danach zunächst die Proteïnstoffe aus dem Urin mit wolframsaurem Natrium ($^1/_4$ bis $^1/_3$ Vol. Lösung) nach Sonnenschein (10), setzt darauf zum Filtrat Natronlauge ($^1/_3$ Vol.), eine kleine Menge basisch-salpetersaures Wismuth und schüttelt um. Ist das sich absetzende Wismuth bräunlich gefärbt, so enthält

(1) Chem. News 36, 222. — (2) Arch. Pharm. [3] 10, 97; siehe auch Geldern, Zeitschr. anal. Chem. 1877, 116. — (3) JB. f. 1876, 831. — (4) JB. f. 1851, 610 u. f. 1856, 754. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 117 und JB. f. 1876, 881. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 328. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 425. — (8) JB. f. 1875, 986. — (9) JB. f. 1857, 609. — (10) JB. f. 1873, 980.

die Flüssigkeit Schwefelnatrium und es mufs dann in einer neuen Probe zunächst der Harn mittelst Essigsäure angesäuert und mit wenig basisch-salpetersaurem Wismuth durchgeschüttelt werden, bevor man die Proteïnstoffe ausfällt. Endlich kocht man nach Böttger auf.

C. Scheibler (1) berichtet über den Fehler, welcher den Resultaten der mittelst der Polarisation ausgeführten *Zuckeranalysen* aus dem Grunde anhaftet, dafs die Lösungen mit basisch-essigsaurem Blei geklärt und die entstehenden Niederschläge vernachlässigt worden sind.

C. Neubauer (2) giebt eine Berechnung zur indirecten *quantitativen Bestimmung* der *Dextrose* neben *Levulose.*

R. Sachsse (3) berichtet, dafs Seine (4) Angabe, nach welcher 0,1501 g *Dextrose* von 40 ccm der vorschriftsmäfsig bereiteten Jodquecksilberlösung reducirt werden sollen, irrthümlich sei. Diese Quantität Lösung wird vielmehr von 0,1342 g reiner Dextrose reducirt.

E. Dieterich (5) trennt mittelst Dialyse *Zucker* und *Amylin* von *Dextrin.*

Nach A. Cantani (6) soll der *Zucker*, welcher sich *im Blute von Diabetikern* vorfindet, das chemische Verhalten des Traubenzuckers besitzen, dagegen keine optische Wirksamkeit zeigen.

Nach E. Biltz (7) tritt die Reaction der *Kupferlösung auf den Zucker des Harns* sehr scharf und elegant ein, wenn eine gesättigte Kochsalzlösung mit wenigen Tropfen Fehling'scher Lösung schwach bläulich gefärbt, zum Kochen erhitzt und alsdann vorsichtig auf den zu prüfenden Harn geschichtet wird.

A. Gawalovski (8) berichtet über eine Anzahl verschiedener *Filtrirpapiersorten.*

(1) Am. Chemist 7, 310. — (2) Ber. 1877, 827. — (3) Leipz. naturf. Ges. Ber. 1877, 22. — (4) JB. f. 1876, 1083. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 479; Arch. Pharm. [3] 10, 246. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 132. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 247. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 59.

E. Salkowski (1) berichtet über eine neue Farbenreaction des *Eiweifses*. Erhitzt man einen Eiweifskörper (Casein, Albumin) mit Natronkalk, so tritt *Rothfärbung* ein und aus dem Gemisch läfst sich ein Körper destilliren, der aus einer Salzsäure enthaltenden Vorlage derart abgeschieden werden kann, dafs man eindampft und mit Alkohol auszieht. Die mit dem Farbstoff angestellten Versuche geben über die Natur desselben keinen sicheren Aufschlufs.

Huppert (2) berichtet über den Nachweis des *Paralbumins*. Scheidet man Paralbumin mittelst Essigsäure ab, so erhält man, entgegengesetzt der Erscheinung beim Serumalbumin, stets zum Schlufs eine milchige Flüssigkeit; digerirt man Paralbumin mit schwacher (selbst $^1/_{10}$ procentiger) Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbade, so bildet sich *Zucker*.

A. Bernhardt (3) hat Seine (4) Methode der quantitativen *Bestimmung des Albumins* derartig modificirt, dafs Er das nach allgemeinen Methoden abgeschiedene Eiweifs nicht trocknet, sondern im feuchten Zustande in ein feines Pyknometer überführt. Da das Albumin das spec. Gewicht 1,314 besitzt, so findet man die Menge des Albumins nach der Formel $x = \frac{d \cdot 1,314}{0,314}$, worin d die Differenz der Gewichte des mit Wasser und des mit Albumin gefüllten Piknometers bedeutet.

F. Hoppe-Seyler (5) modificirt Seine *Bestimmungsmethode* (6) *der Albuminstoffe in der Kuhmilch*. Die mit Casein verbundene Phosphorsäure, welche durch Essigsäure und Kohlensäure mitgefällt wird, ist nach Veraschung des Niederschlags mittelst einer gewogenen Menge von Baryumcarbonat oder Baryumnitrat zu bestimmen. Das nach der Coagulation des Albumins erhaltene Filtrat ist in zwei ungleiche Theile zu theilen. In dem

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 261. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 248. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 124. — (4) JB. f. 1870, 1056. — (5) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 347. — (6) JB. f. 1859, 627; f. 1863, 715; Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse 1875, 434.

kleineren Theile wird der Milchzucker durch Titriren bestimmt. Aus der gröſseren Menge ist das gelöste Caseïn oder Lactoproteïn entweder durch Gerbsäure zu fällen, oder es ist die Flüssigkeit einzudampfen und das Caseïn sodann mit Alkohol zu fällen und zu waschen.

J. A. Wanklyn und W. J. Cooper (1) bestimmen den *Proteïngehalt vegetabilischer Substanzen* in folgender Weise. 1 g der zu prüfenden vegetabilischen Substanz und 20 ccm Zehntelkalilösung werden in einen Literkolben gebracht, welcher mit Wasser bis zur Marke angefüllt wird. Das Ganze wird durcheinander geschüttelt. Sodann werden 300 bis 500 ccm reines Wasser und 50 ccm einer Lösung, welche 10 g Kalihydrat und 0,4 g Kaliumpermanganat enthält, aus einer Retorte so lange destillirt, als noch die geringsten Spuren Ammoniak entweichen. Ist die Ammoniakentwicklung vorüber, so werden in die Retorte 10 bis 20 ccm der oben erwähnten Flüssigkeit eingetragen und wird von Neuem destillirt. Das jetzt durch die Zersetzung der Proteïnsubstanzen entstehende Ammoniak wird aufgefangen und in geeigneter Weise bestimmt.

V. Cornil, R. Jürgens, sowie Heschl (2) benutzen reines *Methylanilin* (event. Leonhardi'sche Schreibtinte) als Reagens auf *amyloïd degenerirte* Körpertheile. Die amyloïden Theile färben sich damit roth, nicht amyloïde blau.

Nach R. Sachsse (3) entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf eine Benzollösung von *Chlorophyll* eine Natriumverbindung, welche bei der Behandlung mit Säuren in einen Körper verwandelt wird, dessen Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit denen der *Dextrose* zeigen.

A. Wynter Blyth (4) untersucht die *Theeblätter* mit Hülfe des Mikroskops.

H. Hager (5) beschreibt eine Methode, welche die Ver-

(1) Phil. Mag. [5] 3, 382. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 181. — (3) Leipz. naturf. Ges. Ber. 1877, 75. — (4) Anal. 2, 39. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 257.

fälschung dunkelfarbiger *Schellacke* (1) mit *Colophonium* zu erkennen gestattet.

Holdefleifs (2) lieferte eine sehr ausführliche Arbeit über die *Werthbestimmung* der Kartoffeln.

Holdefleifs (3) hat ein einfaches Verfahren für die *Rohfaserbestimmung* empfohlen, welches darin besteht, dafs man in ein trichterförmiges, oben verjüngtes und unten mit einem Asbestpfropf verschlossenes Gefäfs, welches auf einer starkwandigen Flasche aufgesetzt ist, die Rohfaser bringt und im Dampfstrom anfänglich mittelst durch 3 Thl. heifsen Wassers verdünnter 5 procentiger Schwefelsäure und darauf Kalilauge derselben Concentration auszieht. Endlich wird mit Alkohol und Aether abgewaschen. Der dazu erforderliche Wasserdampf kommt aus einer mit dem Apparat verbundenen Kochflasche und wird derselbe bis auf den Boden des trichterförmigen Gefäfses geleitet. Um endlich die Operation zu beschleunigen, ist die starkwandige Flasche mit einem Aspirator verbunden, mit Hülfe dessen die Flüssigkeiten von der Faser abgesogen werden. Nach der Operation trocknet man, wägt das Trichtergefäfs sammt Inhalt und glüht letzteren in einem Tiegel mit dem Asbest. Die aschenfreie Rohfaser ergiebt sich aus der Differenz von leerem Gefäfs mit Tiegelinhalt (Asbest und Trockenrückstand) und dem vollen Gefäfs mit dem Aschenrückstand.

H. Hager (4) berichtet Einiges über die Prüfung des *Malzextracts*, welches häufig mit rohem Glycerin oder Stärkezuckersyrup verunreinigt ist. Zur Bestimmung der Proteïnstoffe, bedient Er sich kalt gesättigter Pikrinsäurelösung, welche bei gutem Extracte (10 procentige Lösung) eine starke Trübung hervorbringen mufs.

A. Wynter Blyth (5) berichtet über das *Gift der Cobra de Capello.*

E. Francis (6) berichtet in einer ausführlichen Arbeit über den *Blausäuregehalt der bitteren Cassava.*

(1) JB. f. 1876, 1013. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 499. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 498. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 125. — (5) Anal. **1**, 204. — (6) Anal. **2**, 4.

F. v. Lepel (1) beschreibt das *Spectrum* des Saftes der *rothen Rüben*, da derselbe in neuerer Zeit öfters zum Färben von Wein benutzt wird. Reiner Weinfarbstoff wird von dem Fauré'schen Reagens (Tannin und Gelatine) vollkommen gefällt, der Farbstoff der Rothrüben wird nicht gefällt. Letzterer geht auf Zusatz von Kupfersulfat sofort in Orange, nach einigen Stunden in Gelblichgrün über. Der Vorgang wird durch Erwärmen beschleunigt. Ist Weinsäure zugegen, so wird die Reaction in der Kälte beeinträchtigt. Das Spectrum des Saftes wird von Salpetersäure schon in der Kälte, von Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure nach kurzem Erwärmen verändert. Alkalien bringen zunächst eine Orangefarbe, nach einiger Zeit eine gelbgrüne Färbung hervor. Alaun und Magnesia färben mehr Violett. Bleiacetat und Bleinitrat fällen einen rothbraunen Farbstoff.

Ueber den Nachweis von *Alaun* im *Mehl* berichtet J. Carter Bell (2).

Ueber den *Kupfergehalt eingemachter grüner Früchte* berichten J. Muter und Ch. H. Piesse (3).

F. A. Flückiger (4) zieht aus einer Reihe historischer Notizen Schlüsse auf den praktischen Werth der Bestimmung des *Drehungsvermögens ätherischer Oele.*

C. Neubauer (5) berichtet Weiteres (6) über das *optische Verhalten verschiedener Weine*, sowie über die Erkennung von *Weinen, welche mit Traubenzucker gallisirt* worden sind. Das angewendete Wild'sche Polaristrobometer war aus der Werkstätte von Hermann und Pfister in Bern hervorgegangen. Die unvergährbaren dextrinartigen Stoffe, welche in käuflichem Kartoffelzucker enthalten sind, ertheilen den damit versetzten Weinen das Vermögen, die Polarisationsebene des Lichtes rechts zu drehen. Rothe Weine müssen vor der Prüfung mittelst Thierkohle oder anfänglich mittelst Bleiessig und späterer Be-

(1) Ber. 1877, 1875. — (2) Anal. 2, 28. — (3) Anal. 2, 4 und 27. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 507. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 201. — (6) JB. 1876, 1085.

handlung mit Thierkohle entfärbt werden. Der Nachweis, ob einem Wein Rohrzucker, Alkohol, Wasser oder Glycerin zugesetzt worden ist, hat Schwierigkeiten. Neubauer beschreibt ferner das optische Verhalten der zum Theil mit Traubenzucker und zum Theil mit Rohrzucker gallisirten und chaptalisirten Moste während und nach der Gährung.

Magnier de la Source (1) bestimmt den *Trockenrückstand verschiedener Weine* durch Verdampfen über Schwefelsäure im Vacuum. R. Ulbricht (2) und C. Kraus (3) machen hierzu Bemerkungen.

F. Goppelsröder (4) untersuchte 120 *Weinsorten*, welche aus der Schweiz, dem Elsafs, der Markgrafschaft, dem Veltelin und aus Frankreich stammen und legte die Resultate der Arbeit in fünf Tabellen nieder. Die Tabellen zeigen an : das spec. Gewicht der Weinprobe, den Gehalt des Weines an Alkohol, Zucker, flüchtiger Säure, nicht flüchtiger Säure, festen Substanzen und Mineralsubstanzen. Unter flüchtiger Säure ist Essigsäure, unter nicht flüchtiger Säure Weinsäure verstanden.

Im *Bier* sind nach J. W. Gatehouse (5) oft beträchtliche Mengen *Kochsalz* enthalten.

Nach E. Robinet (6) soll man *Salicylsäure* im *Wein* und *Harn* mittelst der Eisenreaction bei Gegenwart freier Schwefelsäure nachweisen können, wenn man die Flüssigkeiten zunächst mit Bleiessig ausgefällt hat. H. Marty (7) bestreitet diefs indefs, indem er darauf aufmerksam macht, dafs freie Säuren die Salicylsäureeisenreaction verhindern. Letzterer bedient sich zum Nachweis der Salicylsäure des Verfahrens von Yvon, wonach man diese aus der durch Salzsäure angesäuerten Masse mit Aether auszieht.

M. Wickemann (8) bestimmte den *Hämoglobingehalt des*

(1) Ber. 1876, 1935. — (2) Ber. 1877, 128. — (3) Ber. 1877, 556. — (4) Mémoire de la Soc. industr. de Mulhouse. — (5) Anal. **2**, 131. — (6) Compt. rend. **84**, 1321. — (7) Compt. rend. **85**, 92. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 131.

menschlichen Blutes nach der Methode von Vierordt (1) und legt die Resultate einer gröfseren Anzahl Analysen vor.

Pavy (2) kocht zur Bestimmung des *Zuckers* im *Blut* (3) zunächst dieses mit schwefelsaurem Kalium oder Natrium zur Coagulation und fügt zum Filtrate darauf die Fehling'sche Lösung. — Blut von *Schafen* und *Ochsen* enthält nach Demselben $^1/_2$ Prom., von *Hunden* $^3/_4$ Prom. — Der Zucker verschwindet allmählich aus dem Blut nach der Entleerung aus dem Organismus.

O. Maschke (4) hat beobachtet, dafs stark alkalische Lösungen von wolframs. Natrium durch organische Stoffe gebläut (reducirt) werden, woher es kommt, dafs bei der Seite 1086 dieses JB. erwähnten Modification der Böttger'schen Zuckerprobe nach dem Zusatz von Natronlauge eine vorübergehende Blaufärbung einzutreten pflegt und man dabei einen Ueberschufs der Lauge zu vermeiden hat.

J. Stolnikow (5) macht Angaben zur quantitativen Bestimmung *des Albumins im Harn.* Danach soll ein eiweifshaltiger Urin so weit mit Wasser verdünnt werden, dafs eine auf Salpetersäure in einem Reagensglase gegossene Probe eben noch einen nach 40 Secunden auftretenden weifslichen Ring giebt. Addirt man nun die Zahl der gebrauchten Wasservolumina zu dem Volumen des verwendeten Harns (in ccm?) und dividirt die Summe durch 250, so erhält man den Procentgehalt des Urins an Albumin (?).

E. Salkowski (6) berichtet über die *Bestimmung des Indigos* (7) *im Harne.* Der Indigo wird in Gemeinschaft mit den Phosphaten vollkommen ausgefällt, wenn der Harn nach beendigter Oxydation mit Aetznatron alkalisch gemacht worden ist. Dem getrockneten Niederschlag wird der Indigo mit Chloro-

(1) JB. f. 1852, 749 und f. 1853, 703, sowie Seine quantitative Spectralanalyse, JB. f. 1875, 901. — (2) Anal. **3**, 79. — (3) Vgl. Bernard, JB. f. 1873, 873. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 427. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 258. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 366. — (7) JB. f. 1876, 981.

form.entzogen. Als Vergleichsobject diente eine aus Indigweiß bereitete Indigblaulösung.

Nach C. Paul (1) soll *Urin,* welchem Galle oder Gallenfarbstoff beigemischt ist, *auf Zusatz von Methylviolett* unmittelbar roth gefärbt werden. Ein ähnliches Verhalten soll nur Chrysophansäure zeigen. Die Richtigkeit der Angabe wird indessen von Demelle und Longuets (2), sowie von Neubauer (2) bestritten.

L. Manetti und G. Musso (3) zeigen, daß *Fettbestimmungen von Milch,* wenn letztere zuvor nicht mit einigen Tropfen Alkali, zur Entfernung einer eigenthümlichen Säure, behandelt worden ist, mit einer Fehlerquelle behaftet sind.

G. Christenn (4) stellt vergleichende Untersuchungen an über die *Methoden der Milchanalyse.* Die zu den Versuchen verwendete Milch war theils Kuhmilch, theils Frauenmilch. Die Methode von Brunner (5) erwies sich als unbrauchbar. Gute Resultate lieferten die Methoden von Haidlen (6) und von Hoppe-Seyler (7), die letztere namentlich dann, wenn nicht zu große Quantitäten Milch mit nur wenigen Tropfen Kalilauge behandelt wurden. Zur Untersuchung der Frauenmilch soll sich das folgende Verfahren empfehlen. 10 g Milch werden in einem Becherglase mit 10 ccm Aether und 20 ccm Alkohol versetzt, umgerührt, die ausfallenden Eiweißstoffe auf ein gewogenes Filter gebracht und diese mit dem Gemenge von Aetheralkohol so lange ausgewaschen, bis das Ablaufende klar ist. Auf dem Filter bleiben die Eiweißkörper und die unlöslichen Salze zurück. Die Substanzen werden bei 100° getrocknet. Der Aschengehalt entspricht der Menge der anorganischen Salze. Das Filtrat wird eingetrocknet und der Rückstand auf 100° erhitzt. Derselbe enthält Milchzucker, Fette und lösliche Salze. Das Fett wird mit Aether extrahirt. Die Menge der löslichen Salze bestimmt man durch

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 133. — (2) Daselbst 1877, 266. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 397. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 164. — (5) JB. f. 1857, 608. — (6) Ann. Chem. Pharm. 54, 278. — (7) Dessen Lehrbuch u. JB. f. 1863, 715.

Veraschen des Rückstandes. Die Gewichtsdifferenz ist gleich der Menge des Milchzuckers. Die Frauenmilch enthält im Mittel 0,327 Proc. Stickstoff, entsprechend 2,10 Proc. Eiweißkörpern.

L. Manetti und G. Musso (1) berichten über die *Bestimmungsweise des Käsestoffs der Milch.* 50 ccm der sehr schwach sauer reagirenden Milch werden in eine Schale gegossen und in einem Wasserbade, dessen Temperatur 50 bis 60° beträgt, auf 39 bis 40° erwärmt. Alsdann werden der Milch einige Tropfen Glycerinlablösung zugegossen. Das Ganze wird hierauf einer Temperatur von 35 bis 40° ausgesetzt. Nach beendigter Gerinnung wird die zerschnittene Masse auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und das Fett mit Alkohol und Aether entfernt. Das Gerinnsel wird bei 115° getrocknet und gewogen. Die nach dieser Methode mit ausgefallenen Phosphate bestimmt man durch Veraschen der getrockneten Masse.

O. Hehner (2) beschreibt ausführlich eine *Methode der Butterfettanalyse,* bei welcher auf Entdeckung und Bestimmung fremder Fette besonders Rücksicht genommen wird. 3 bis 4 g des zu untersuchenden Butterfettes werden in einer geräumigen Porcellanschale mit 50 ccm Alkohol übergossen und in die Lösung 1 bis 2 g reines Aetzkali eingetragen. Das Gemisch wird so lange, meist 5 Minuten, auf dem Wasserbade erwärmt, bis die klare gelbe Lösung auf tropfenweisen Zusatz von Wasser nicht mehr getrübt wird. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird die klare Seifenlösung in 100 bis 150 ccm Wasser aufgenommen. Durch Ansäuern der Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure werden hierauf die unlöslichen Fettsäuren abgeschieden. Die Flüssigkeit wird erwärmt damit die Fettsäuren schmelzen und von der Lösung durch geeignete Filtration getrennt werden können. Um dieselben zu trocknen werden sie so lange verflüssigt, bis eine genügende Gewichtsconstanz erzielt ist.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 402. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 145; Dingl. pol. J. 225, 404.

Nach O. Bach (1) muſs reine *Butter* sich in einem Aetheralkoholgemisch von 20° völlig lösen und darf die Lösung nach dem Erkalten sich nicht trüben. Andernfalls sind Verfälschungen vorhanden.

Estcourt (2) bespricht ein einfaches, auf Benutzung des spec. Gewichts von reinem *Butter*fett basirtes Verfahren zur Erkennung einer stattgefundenen *Verfälschung*.

Nach N. Sokoloff (3) ist es rathsam, bei quantitativen *Gift*bestimmungen in Vergiftungsfällen die Eingeweide mit chromsaurem Kali und Salzsäure zu behandeln, die Flüssigkeit einzudampfen und den gewonnenen Trockenrückstand vorsichtig mit Salpeter und chlorsaurem Kali zu glühen.

Apparate.

Th. M. Morgan (4) beschreibt einen *Apparat* für die *Gasanalyse*.

C. Neubauer (5) beschreibt einen *optischen Weinprober*, welcher von Mechanikus W. Steeg in Homburg v. d. H. angefertigt worden ist.

E. Francis (6) construirt einen *Apparat*, welcher gestattet, den *Stickstoff des Ammoniaks* zu messen. Das Ammoniak wird mit unterbromigsaurem Natron zersetzt.

F. Soxhlet (7) bedient sich zu *azotometrischen Bestimmungen* eines einfachen *Zersetzungsgefäſses* (8), welches eine leichte Regulirung der Gasentwickelung gestattet und bei welchem die Ammoniaksalzlösung von unten her mit der bromirten Lauge in Berührung kommt.

(1) Monit. scientif. [3] 7, 1308. — (2) Chem. News 35, 10. — (3) Ber. 1877, 1105. — (4) Chem. News 35, 207. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 212. — (6) Chem. News 35, 201. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 81. — (8) JB. f. 1876, 1054. — (9) JB. f. 1874, 962.

A. Borodin (1) berichtet über einige Abänderungen Seines (JB. f. 1876, 1013) *Apparates zur Harnstoffbestimmung* im Harn.

A. Dupré (2) beschreibt einen *Apparat* für die Analyse des *Harnstoffs* (3) durch Zersetzung mit unterbromigsaurem Natron. Nach R. Apjohn (4) soll dieser Apparat schon früher von Ihm beschrieben worden sein. Dupré (2) antwortet (vgl. JB. f. 1875, 999). Zu demselben Zwecke construiren M. Simpson und C. O. Keeffe (5) einen Apparat.

A. Wagner (6) beschreibt einen *Apparat* zur Bestimmung des *specifischen Gewichts der Gase*, speciell des Leuchtgases. Derselbe ist eine Modification und Verbesserung des Schilling-schen (7) Apparats.

M. Rosenfeld (8) empfiehlt eine *Sicherheitsvorrichtung* für *Wasserstoffentwicklungsapparate* (9).

E. H. Johnson (10) beschreibt eine *Waschflasche*. Ch. O. Treschmann macht hierzu Bemerkungen.

A. C. Thomson (11) construirt einen *Gasgenerator*.

G. Jones (12) beschreibt einen *Carbometer* zur Bestimmung der *Kohlensäure*. G. Jones und S. T. Pruen (13) berichten über die Anwendung des Carbometers.

C. Holthof (14) beschreibt eine einfache *Saugvorrichtung zum Schnellfiltriren*.

L. Cailletet (15) construirte einen *Manometer* zur Messung hoher Drucke. Einen ähnlichen Apparat construirten Mignon und Rouart (16).

C. Scheibler (17) beschreibt einen *Apparat zum Aus-*

(1) Bull. soc. chim. [2] **28**, 348 (Corresp.); Ber. 1877, 1105. — (2) Chem. News **35**, 81 u. 125; Chem. Soc. J. 1877, **1**, 534. — (3) JB. f. 1875, 999. — (4) Chem. News **35**, 114. — (5) Chem. News **35**, 122; Chem. Soc. J. 1877, **1**, 538. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 76. — (7) JB. f. 1860, 712. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 98. — (9) JB. f. 1873, 181 und 984. — (10) Chem. News **36**, 119 u. 165. — (11) Chem. News **36**, 97. — (12) Chem. News **35**, 81. — (13) Chem. Soc. J. 1877, **2**, 38. — (14) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 192. — (15) Dingl. pol. J. **223**, 481; Compt. rend. **84**, 82. — (16) Compt. rend. **84**, 183. — (17) Dingl. pol. J. **223**, 312.

trocknen fester und flüssiger Substanzen im luftverdünnten Raume.

A. Hilger (1) construirte ein geradsichtiges *Spectroskop*, welches eine aufserordentliche Dispersion besitzt und das ganze Spectrum auf einen Blick zu übersehen gestattet.

R. Dubois (2) beschreibt eine Modification der Quecksilberluftpumpe.

P. Casamajor (3) construirte eine *Bürette* (4).

W. Baily (5) beschreibt einen *mechanischen Apparat*, welcher zur Bewegung der Prismen dient, die in einem von Ihm construirten Spectroskope enthalten sind.

E. Munroe (6) beschreibt einen *Apparat* für die *Condensation* des zu Heizzwecken dienenden Wasserdampfes. Der Apparat gestattet zugleich eine Reinigung des Wassers.

A. R. Leeds (7) berichtet über einige *Apparate*, welche bei der *Löthrohranalyse* Dienste leisten.

Nach P. T. Austen (8) sollen *Filzplatten* als Unterlage der Bechergläser verwendet werden. Er beschreibt eine Methode zu Erlangung wohlausgebildeter *Krystalle*, welche mikroskopisch untersucht werden sollen.

J. W. Thomas (9) beschreibt einen *Apparat* zur *volumetrischen Bestimmung* der in Wasser gelösten *Gase*.

Ein *Apparat* von W. Leube (10), welcher comprimirte Luft bei der Filtration von Flüssigkeiten verwendet, ist beschrieben.

P. Cazeneuve und O. Caillol (11) berichten über einen *„digesto-distillateur à déplacement continu.“*

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 463. — (2) Compt. rend. **84**, 298 und 1078. — (3) Am. Chemist **7**, 247; Chem. News **35**, 97 und 130. — (4) JB. f. 1876, 1047. — (5) Phil. Mag. [5] **4**, 100. — (6) Am. Chemist **7**, 285. — (7) Am. Chemist **7**, 326. — (8) Chem. News **36**, 49. — (9) Chem. News **36**, 37. — (10) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 92. — (11) Compt. rend. **84**, 298.

G. Hüfner (1) beschreibt ein *Spectrophotometer* und berichtet sehr ausführlich über dessen Benutzung zur quantitativen Spectralanalyse.

H. Wild (2) berichtet über *Normalbarometer* und ihre Vergleichung.

F. Guthrie (3) beschreibt ein Barometer.

R. Muencke (4) construirte eine *Gaslampe* mit Vorrichtung zum Hoch- und Niedrigstellen, sowie einen *Doppelaspirator*.

K. Zulkowsky (5) beschreibt einen *Filtrirapparat* für präparative Arbeiten.

H. Seyberth (6) ersetzt im Orsat'schen (7) Apparate das Material der Hähne und des Metallrohres durch eine Legirung von Rothgufs, welche aus 1 Thl. Zinn und 9 Thl. Kupfer besteht.

Die Anlage eines Plattner'schen (8) *Probirofens* ist abgebildet.

J. Sedlaczek (9) construirte ein *Hydrometer*.

R. Parish (10) beschreibt eine *Wage* zur Bestimmung des specifischen Gewichts.

A. Schnacke (11) macht auf das Wasserlein'sche *Saccharometer* aufmerksam.

H. Jäger (12) verwendet das *Barometer* als Wage.

F. Bente (13) beschreibt ein billiges *Gasgebläse*.

T. Macneill (14) beschreibt ein *Mariotte-Barometer*.

H. Wild (15) beschreibt eine Vorrichtung, durch welche beim *Wag-Barograph* der Capillaritätsfehler eliminirt wird.

(1) J. pr. Chem. [2] **16**, 290. — (2) Petersb. Acad. Bull. **23**, 86. — (3) Chem. News **35**, 38; Phil. Mag. [5] **3**, 139. — (4) Ber. 1877, 540. — (5) Dingl. pol. J. **225**, 162. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 343; Ber. 1877, 375. — (7) JB. f. 1876, 1048. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 341. — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 224. — (10) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 224. — (11) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 222. — (12) Dingl. pol. J. **223**, 503. — (13) Ber. 1877, 6. — (14) Dingl. pol. J. **224**, 498. — (15) N. Petersb. Acad. Bull. **23**, 492.

H. Seidler (1) berichtet über die *Benutzung der Gasometer.*

W. Pillitz (2) berichtet über Controlversuche mit der Mostwage (3).

Nach A. Cossa (4) liefert das Ebullioskop von Malligand für die Technik hinreichend genaue Resultate.

E. Drechsel (5) construirte einen *Extractionsapparat* für Arbeiten mit gröſseren Substanzmengen, sowie einen *Scheidetrichter,* welcher das Abheben oben aufschwimmender Substanzen gestattet.

J. W. Swan (6) empfiehlt für Laboratoriumszwecke die Anwendung von *Gefäſsen aus Hartglas.*

J. W. Swan (7) construirte eine *Wasserstrahlpumpe.*

F. Jean (8) construirte einen *Apparat* für das *Abdampfen* von Flüssigkeiten.

B. S. Proctor (9) giebt eine Vorschrift zur Bereitung eines zum *Lutiren der Korkverschlüsse* geeigneten *Materials.*

B. S. Proctor (10) construirte einen *Percolator* (Durchseiher) und einen *Aspirator.*

R. Muencke (11) construirte einen *Verbrennungsofen* für die Elementaranalyse.

L. Sourdat (12) empfiehlt für chemische Laboratorien die Anwendung der *Centrifuge* (13), da dieselbe das rasche Trocknen der Körper bei gewöhnlicher Temperatur gestattet.

C. O. Cech (14) beschreibt einen *Digestionsofen,* welcher zum Erhitzen von Substanzen in zugeschmolzenen Glasröhren dient.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 198. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 48. — (3) JB. f. 1876, 1042. — (4) Ber. 1877, 85. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 464; J. pr. Chem. [2] **15**, 350. — (6) Chem. News **36**, 95. — (7) Chem. News **36**, 95. — (8) Monit. scientif. [3] **7**, 766. — (9) Chem. News **35**, 72. — (10) Chem. News **35**, 72 und 140. — (11) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 94; Dingl. pol. J. **227**, 354. — (12) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 94. — (13) JB. f. 1876, 1054. — (14) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 320.

A. Müller (1) beschreibt einen *Apparat zur mechanischen Bodenanalyse.* Derselbe gehört in die Klasse der sogenannten Spülapparate (2).

C. M. Goulier (3) beschreibt einen *Siphonbarometer.*

E. J. Maumené (4) construirte ein *Gashydrometer.*

Dreyer, Rosenkranz und Droop (5) verbessern die Fischer'sche (6) *Wasserstrahlpumpe.*

F. J. P. van Calker (7) beschreibt einige von Bosch construirte *Bürettenhalter, Filtrirgestelle, Klemmen ohne Metall* und *Schrauben.*

Ein *Apparat* zum *Entleeren* grofser *Ballons* ist beschrieben worden (8).

E. Rennard (9) construirte eine neue *Wasserstrahlpumpe.*

M. Süfs (10) beschreibt einen *Gasentwickelungsapparat.*

W. Hempel (11) beschreibt einen *Gasofen*, welcher das Gebläse bei analytischen Arbeiten ersetzen soll.

C. Bohn (12) beschreibt ein Verfahren zur schnellen, leichten und billigen Herstellung eines vollkommen luftfreien *Barometers*, bei welchem das Auskochen umgangen wird.

G. Hüfner (13) berichtet über eine bequeme Form der *Quecksilberpumpe* nach Sprengel's Princip (14).

Nach H. Laspeyres (15) ist ein guter *Luftpumpenverschlufs* dicht gegen Wasserdampf und bleibt es auch lange.

F. Sestini (16) construirt für die Mafsanalyse einen tragbaren *Apparat.*

N. Teclu (17) beschreibt einen *Stromregulator* für Leuchtgas.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 83. — (2) JB. f. 1876, 1046. — (3) Compt. rend. **84**, 1315. — (4) Compt. rend. **84**, 1104. — (5) Dingl. pol. J. **225**, 105. — (6) JB. f. 1876, 1056. — (7) Dingl. pol. J. **225**, 84. — (8) Russ. Zeitschr. Pharm. **16**, 644. — (9) Russ. Zeitschr. Pharm. **16**, 678. — (10) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 457. — (11) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 454. — (12) Ann. Phys. **160**, 113. — (13) Ann. Phys. [2] **1**, 629. — (14) JB. f. 1875, 985. — (15) Ann. Phys. [2] **2**, 478. — (16) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 467; Gazz. chim. ital. 1877, 225. — (17) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 53; Ann. Phys. **160**, 219.

J. Cooke (1) beschreibt einen *Apparat zur Bereitung von Schwefelwasserstoff*, welcher zugleich einige Uebelstände, mit welchen die Anwendung dieses Reagenses sonst behaftet ist, vermeidet.

(1) Am. Acad. Proc. **12**, 113.

Technische Chemie.

Allgemeines.

Der A. W. Hofmann'sche *Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie* (1), eine der hervorragendsten Erscheinungen der chemisch-technischen Literatur, umfafst jetzt das Gesammtgebiet der anorganisch-chemischen mit einem grofsen Theil der organisch-chemischen Industriezweige und eröffnet durch die gewählte eigenartige Behandlung des Stoffes einen klaren Einblick in den gegenwärtigen Stand der behandelten Fabrikationen. Da das Werk in mehr oder minder vollkommenen Uebertragungen und Auszügen in die verbreitetsten Fachzeitschriften des Auslandes übergegangen, so begnügen wir uns an den einzelnen Stellen des Textes mit dem literarischen Hinweis auf die entsprechenden Abhandlungen jenes Berichts.

C. O. Cech (2) giebt eine kurze Uebersicht der *Productionsverhältnisse* der Metallwerke und chemischen Industrieen der österreichischen *Staatseisenbahn im Banate.*

Derselbe (3) giebt eine Uebersicht über die *technologischen* Apparate auf der Londoner Ausstellung.

H. Seidler (4) hat, um die event. *Giftigkeit des Anilinroths* zu prüfen, fünf Wochen lang jeden Morgen 0,05 g nach dem

(1) Braunschweig, Vieweg. — (2) Dingl. pol. J. 223, 540. — (3) Der Technolog 1877, 189. — (4) Dingl. pol. J. 226, 215.

Nitrobenzolverfahren hergestelltes Anilinroth eingenommen, ohne nachtheilige Wirkungen zu empfinden. Der Versuch wurde mit gleichem Erfolg mit zwei anderen Personen wiederholt; nach 2 bis 3 Tagen findet sich der Farbstoff in den Excrementen unzersetzt wieder.

H. Seeger (1) hat die einem *Kalkringofen* in verschiedenen Höhen entnommenen *Feuergase* untersucht und gefunden, daſs bei mäſsigem Zuge die Zusammensetzung derselben an der Sohle und unter dem Gewölbe nahezu dieselbe ist, wogegen bei heftigem Zuge unter dem Gewölbe eine groſse Menge unverbrannter Luft, an der Sohle jedoch fast vollständig verbrannte Luft den Ofen durchzieht, daher in solchem Falle die Gluth an der Sohle, wie dieſs auch die Erfahrung lehrt, sehr hoch steigt, während die oberen Theile unter dem Gewölbe in der Hitze zurückbleiben.

J. Roth (2) bringt eine sehr interessante Zusammenstellung neuer *Quellen von Rohmaterialien* für die chemische Industrie.

Die Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen *1876*, 503 bringt die Uebersicht über die *Production der Berg- und Salzwerke in Preuſsen*, die auch aufgenommen wurde in der untenstehenden Quelle (3).

J. Breitenlohner und Harlacher (4) berechnen, daſs die *Elbe*, obwohl sie nur 1/4 des Gesammtniederschlags in Böhmen abführt, also etwa 5 Milliarden cm Wasser, mit diesen 455950 Tonnen *suspendirte* und 518900 Tonnen *gelöste Stoffe* fortführt. Es stammen dieselben zum gröſsten Theil aus den Abwässern der böhmischen Zuckerfabriken und der städtischen Kanäle.

G. Bischof (5) bedient sich zur *Reinigung des Wassers* des metallischen Eisenschwammes als Filtermasse, durch welchen, in Folge der hier stattfindenden Bildung von Eisenoxyd und dessen stark oxydirender Wirkung, nach Seinen Erfahrungen

(1) Dingl. pol. J. **224**, 226. — (2) A. W. Hofmann, Entwicklung der chemischen Industrie 1028. — (3) Dingl. pol. J. **225**, 510. — (4) Dingl. pol. J. **222**, 328. — (5) Chem. News **36**, 2.

alle im Wasser enthaltenen gesundheitswidrigen mikroskopischen Organismen zerstört werden.

Holden und Bruder (1) in Philadelphia beschreiben eine *Eismaschine.*

Die Siddeley-Mackay- (2) *Aethermaschine zur Eisbereitung* ist in der unten angegebenen Quelle besprochen.

F. Fischer (3) berichtet in einer gröfseren Abhandlung über *Herstellung von Eis* über die bisher zu diesem Zweck befolgten Verfahrungsarten. Er beschreibt dabei eingehender die von C. Kropf verbesserte Carré'sche Ammoniakeismaschine (4) mit Dampfheizung, mit deren Hülfe 100 kg Eis zu 40 Pfennig darzustellen sind, bei einer Leistungsfähigkeit von 500 kg stündlich. — Ebenso wird eine zweite, von C. Linde construirte *Eismaschine,* in der das wasserfreie Ammoniak durch eine Luftpumpe comprimirt wird, eingehender berücksichtigt. Er hebt hervor, dafs diese Maschinen vom theoretischen Gesichtspunkt aus den gröfsten Effect unter den bis jetzt bekannten Eismaschinen erreichen müfste. Diese Maschine, in gröfstem Format ausgeführt, soll 100 kg für 22 Pfennig produciren. Eine lediglich auf Expansion beruhende Eismaschine ist von Windhausen construirt und empfiehlt sich besonders dort, wo man directe, noch mit Ventilation verbundene Luftabkühlung beabsichtigt. Sie liefert das Kälteäquivalent für 100 kg Eis für 51 Pfennig. — Da bei Ammoniakmaschinen die erzeugte Kälte gleich der Summe aus dem Aequivalent der äufseren Arbeit während der Expansion und der latenten Verdampfungswärme, bei Luftmaschinen dagegen nur die äufsere, während der Expansion geleistete Arbeit das Aequivalent für die Kälte darstellt, so erheischen diese für gleiche Leistungsfähigkeit wie jene ersteren, wesentlich gröfsere Dimensionen und haben dem entsprechend auch mit gröfseren schädlichen Widerständen zu kämpfen.

(1) Dingl. pol. J. **226**, 522. — (2) Dingl. pol. J. **226**, 389. — (3) Dingl. pol. J. **224**, 165. — (4) JB. f. 1860, 42.

C. Vincent (1) empfiehlt zur *Kälteerzeugung* das bei —35° sich verflüssigende *Chlormethyl*.

A. Terquen (2) bespricht die Theorie der *Eismaschinen*.

Nach Mittheilungen von Davy (3) hat man die *Luft* der von einer *Epidemie* heimgesuchten Kaserne „Prinz Eugen" in Paris von einem schwarzen Staub aus Vibrionen und Bacterien erfüllt gefunden, der auch in einigen Stadttheilen, in denen gleichfalls die Epidemie geherrscht hat, wiedergefunden wurde.

Nach Beobachtungen von L. Fautrat (4) verdichten Fichtenwaldungen den Wasserdampf der Luft selbst stärker noch als Laubwälder; es wurde der *Feuchtigkeitsgehalt der Luft* in einem Fichtenwald durchschnittlich 20 Proc. höher gefunden als in der Luft einer anliegenden Sandfläche.

Die unten gegebene Quelle (5) bringt die Resultate einer grofsbritannisch-amtlichen Untersuchung über die *Explosionsursachen der Dampfkessel* und die zur Vorbeugung in Anwendung zu bringenden Mittel.

Clérault (6) bespricht eine Reihe von Fällen, in denen an der Aufsenfläche von *Dampfkesseln* gefährliche *Corrosionen* beobachtet wurden, die nach Seiner Untersuchung begründet sind in der Einwirkung der aus der schwefligen Säure der Rauchgase entstandenen Schwefelsäure; besonders sind es die kälteren Theile des Kessels, an denen eine Condensation der wässerigen Schwefelsäure stattfinden kann.

Martini (7) glaubt die Mehrzahl der *Dampfkesselexplosionen* auf die Entstehung von Wasserstoff im Innern des Kessels zurückführen zu können; es sollen die glühenden Kesselwandungen eines nicht hinlänglich gespeisten Kessels den Wasserdampf zersetzen, dessen Wasserstoff dann mit dem durch das Speisewasser eingeführten Sauerstoff zur Explosion kommen soll. Es ist hierbei schwer verständlich, wie einmal die in der Regel mit Kesselstein überzogenen Wandungen den Dampf, mit dem

(1) Dingl. pol. J. **226**, 555. — (2) Dingl. pol. J. **225**, 370. — (3) Dingl. pol. J. **224**, 343. — (4) Dingl. pol. J. **222**, 440. — (5) Ann. min. **11**, 104. — (6) Ann. min. **11**, 366. — (7) Dingl. pol. J. **222**, 182.

sie nicht unmittelbar in Contact kommen, zersetzen und wie ferner bei Anwesenheit einer grofsen Menge Wasserdampf das supponirte Gasgemisch überhaupt noch sich entzünden solle.

Sauvage (1) erörtert auf Grund der von englichen Ingenieuren gesammelten Erfahrungen in einer sehr umfassenden Abhandlung die Ursachen der in den *Kohlenminen* auftretenden *Explosionen*, die sich zurückführen lassen theils auf eine mit rasch abnehmendem Atmosphärendruck auch reichlich in den Bau erfolgende Ausströmung von *Grubengas*, theils auf den in der Grubenluft suspendirt enthaltenen *Kohlenstoff*.

Soulary (2) erörtert die Mittel, die in Anwendung zu bringen sind, um in *Kohlenminen*, die von Grubengas bedroht sind, gefährlichen *Explosionen* vorzubeugen.

J. Coquillion (3) bewirkt zur volumetrischen Bestimmung geringer Mengen *Grubengas* in schlagenden Wettern die *Verbrennung* desselben durch Ueberleiten über eine elektrisch glühende Palladiumspirale (4), wodurch auf Kosten des beigemischten atmosphärischen Sauerstoffs das Grubengas ohne Explosion vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrennt. Er bedient sich dazu eines Apparates, der ähnlich dem von Orsat (5) construirten ist und den betreffenden Palladiumdraht in dem zwischen Mefs- und Absorptionsrohr befindlichen horizontalen Verbindungsstück enthält.

Die unten gegebene Quelle (6) bringt eine umfassende statistische Zusammenstellung über die im Jahre 1876 in Frankreich geförderten *Brennstoffmengen* und die Ausdehnung der dortigen *Eisenproduction*; auch von Preufsen, Sachsen u. s. w. sind die Productionsverhältnisse für die verschiedenen Rohmaterialien der Industrie in übersichtlichen Tabellen mitgetheilt.

In der unten angegebenen Quelle (7) wird ein von Baye construirter Waschapparat für Phosphate beschrieben.

(1) Ann. min. **11**, 212. — (2) Ann. min. **11**, 241. — (3) Compt. rend. **84**, 458. — (4) Vgl. JB. f. 1876, 959. — (5) JB. f. 1876, 1048. — (6) Ann. min. **11**, 550, 556, 567. — (7) Dingl. pol. J. **224**, 297.

Metalle, Legirungen.

H. Schwarz (1) hat neue (2) Bemerkungen über *Metalllüsterfarben* gemacht.

T. Egleston (3) hat in *Eisenerzen* von Lake Superior *Borsäure* aufgefunden und empfiehlt mit Rücksicht hierauf, bei Eisenuntersuchungen auf einen etwaigen Borgehalt zu achten.

C. Riley (4) hat zwei von Australien eingeführte *Roheisensorten* untersucht und 6,28 bis 6,98 Proc. *Chrom* in denselben gefunden. Das Eisen war kaltbrüchig, schwer schmelzbar und konnte auch nach dem Puddeln mit Hämatit nicht geschweifst werden.

A. Ledebur (5) hat durch besondere Versuche über die *Widerstandsfähigkeit* der verschiedenen *Eisensorten gegen verdünnte Schwefelsäure* gezeigt, dafs dieselbe mit Zunahme des chemisch gebundenen Kohlenstoffs erheblich wächst und dafs selbst silicium- und phosphorhaltiges Eisen widerstandsfähiger als reines Eisen sich zeigen; daher man bei Herstellung von chemischen Zwecken dienenden Gufsstücken durch Gattirung eine Eisensorte zu bilden habe, welche, ohne allzu spröde zu sein, möglichst viel gebundenen Kohlenstoff enthält. Es eignet sich dazu besonders *mangan*haltiges Eisen.

Wedding (6) giebt auf Grund der Beschlüsse der internationalen Commission zur Feststellung einer einheitlichen *Nomenclatur der Eisenproducte* (Philadelphia 1876) folgende Classification für die *Eisencarburete*:

Eisen

- **schmiedbares Eisen** (schmiedbar und schwer schmelzbar)
  - **Schweifseisen** (nicht flüssig gewonnen
    - **Schweifs-eisen** (nicht härtbar)
    - **Schweifs-stahl** (härtbar)
  - **Flufseisen** (flüssig gewonnen)
    - **Flufs-eisen** (n. härtbar)
    - **Flufs-stahl** (härtbar).
- **Roheisen** leicht schmelzbar und nicht schmiedbar
  - **weifses Roheisen** (mit amorphem Kohlenstoff)
  - **graues Roheisen** (mit Graphit)

(1) Dingl. pol. J. **226**, 306. — (2) JB. f. 1870, 1153. — (3) Dingl. pol. J. **225**, 513. — (4) Dingl. pol. J. **225**, 400. — (5) Dingl. pol. J. **226**, 431. — (6) Dingl. pol. J. **222**, 326.

L. Gruner (1) bringt einige erläuternde Bemerkungen zu dem von dem internationalen Comitée zu Philadelphia 1876 in Vorschlag gebrachten *Bezeichnungssystem der Producte der Eisen- und Stahlindustrie*.

J. L. Bell (2) kam durch eine umfassende Experimentaluntersuchung über die Ausscheidung von Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor im Frischfeuer im Puddelofen und im Bessemerconvertor zu folgenden Resultaten. Die *Gewinnung* des *Eisens* nach dem ältesten Verfahren, in den sogenannten Catalanischen Oefen, in denen nur etwa Dreiviertel des Eisens aus den Erzen durch Reduction abgeschieden wird, liefert unter allen Umständen ein Product von vorzüglicher Qualität und werden bis zur Stunde noch auf diesem Wege in Nordamerika circa 60000 Tonnen jährlich dargestellt. Von ähnlichen Gesichtspunkten geleitet hat W. Siemens Seine Roheisengewinnung in rotirenden Oefen ausgebildet und aus schlechten Erzen vorzügliches Eisen erzielt. Die Umwandlung des Roheisens zu Schmiedeeisen, das sogenannte „Feinen", gestattet der Gebläseluft sowohl wie auch einer stark eisenhaltigen Schlacke eine weit gehende Einwirkung auf das geschmolzene Roheisen, es werden ihm die verunreinigenden Metalloïde in folgenden, aus beistehender Tabelle ersichtlichen Verhältnissen entzogen :

Metalloïde	Versuch angestellt auf Bowling Works mit Bowling Roheisen			Durchschnitt von drei Versuchen angestellt auf Bowling Works mit Bowling Roheisen		
	Roheisen	Gefeintes Eisen	Verlust Proc.	Roheisen	Gefeintes Eisen	Verlust Proc.
Silicium	1,255	0,150	88,05	1,250	0,128	90.12
Phosphor	0,565	0,490	13,27	0,669	0,344	48,12
Schwefel	0,033	0,025	24,24	0,0346	0,0233	29,77
Kohlenstoff	3,686	3,342	9,33	3,743	3,410	8,89

Zum Unterschied vom Bessermerprocefs wirkt der Gebläsesauer-

(1) Monit. scientif. [3] 7, 329. — (2) Dingl. pol. J. 225, 264 u. 351.

stoff länger bei niederer Temperatur und bei Anwesenheit von viel eisenoxydreicher Schlacke, wodurch der Phosphorgehalt beträchtlich vermindert wird. Die bezüglich der Wirkung des Bessemerprocesses angestellten Versuchsreihen ergaben, daſs je nach der Zeitdauer des Blasens vom ursprünglichen Siliciumgehalt des Eisens 77 bis 79 Proc., vom Kohlenstoffgehalt 8 bis 99, vom Schwefel durchschnittlich nichts entfernt wurde und daſs endlich der Phosphor einen Zuwachs von 10 bis 16 Proc. zeigte. Auch durch die Einführung von eisenoxydreicher Schlacke in den Convertor konnte Phosphor nicht entfernt werden, woraus folgt, daſs die Beseitigung des Phosphors im Feinfeuer des Puddelofens möglich wird durch die in diesen Fällen herrschende, im Vergleich zum Bessemerproceſs niedere Arbeitstemperatur. Besondere in dieser Richtung angestellte Versuche zeigten denn auch, daſs die Hauptmasse des Phosphors im ersten Stadium des Puddelprosesses, d. h. bei relativ niederer Ofentemperatur, dem Eisen entzogen wird, während der Kohlenstoff vollständig erst zuletzt wegbrennt, wie aus der beistehenden Tabelle ersichtlich. Während der letzten Periode, nachdem der Ofen sehr heiſs geworden, tritt sogar, wie dieſs auch die Erfahrungen von W. Siemens (1) bestätigen, der Phosphor der Schlacke theilweise in das Eisen wieder zurück :

	Anzahl der Procente jedes einzelnen Metalloïds, welche aus dem Eisen ausgetreten waren :			
in der	I.	II.	III.	IV. Periode
Kohlenstoff	36	40	65	95
Silicium	95	95	95	95
Phosphor	68	70	70	74.

Zur *Gewinnung des Eisens aus Kiesabbränden* schlägt J. Cahem (2) vor, dieselben mit Theer, Torf und Kalksteinen innig zu mengen, in Stücke von passender Gröſse zu formen und im Hohofen niederzuschmelzen. Der Schwefel wird dabei vom Kalk gebunden, der Phosphor soll durch die Kohlenwasser-

(1) Dingl. pol. J. **225**, 351. — (2) Dingl. pol. J. **225**, 210.

stoffe des Torfs als Phosphorwasserstoff verflüchtigt werden und das erhaltene Eisen nahezu vollkommen rein sein.

R. Howson (1) bespricht in einer Abhandlung über den *Einflufs des Puddelns auf das Schweifsen des Eisens* die Wirkung der Kieselsäure resp. des Sandzusatzes bei der Luppenbildung. Er führt aus, wie durch dieselbe eine leicht flüssige Schlacke gebildet wird, der Puddelprocefs deshalb bei niederer Temperatur geführt werden kann und wie namentlich der Sandzusatz eine Reduction des Phosphorgehaltes im Gefolge habe, die Er übrigens hauptsächlich in der lebhaften Bewegung der durch den Sand dünnflüssig gewordenen Masse suchen zu müssen glaubt. Namentlich mit Rücksicht darauf dringt Er dann darauf, den rotirenden Puddelofen so einzurichten, dafs durch die Bewegung eine möglichst innige Mengung der zu verarbeitenden Massen und der dünnflüssigen Schlacke erzielt wird.

A. Gurlt (2) berichtet in längerer Abhandlung vom chemischen Gesichtspunkte aus über *Roheisen, Schmiedeeisen und Stahl*, ihre Darstellung und Eigenschaften.

R. v. Kerpely (3) hat durch mikroskopische Untersuchung verschieden zusammengesetzter Eisensorten in Uebereinstimmung mit den Kirk'schen (4) Erfahrungen gefunden, dafs das *sehnige Schmiedeeisen* aus nicht parallel laufenden Bündeln kleiner dreieckiger, mit ihren Kanten zusammenhängender Blättchen besteht, während die zwischen den Bündeln befindlichen Hohlräume von Schlacke erfüllt sind. Die Blättchen sind entstanden durch das beim Walzen erfolgte Zerdrücken der in der Luppe enthaltenen, durch die ganze Masse hin vertheilten Krystallformen und zwar erfolgt die Aufblätterung dieser Krystalle um so vollständiger und ist die Dehnbarkeit und Biegsamkeit des Eisens um so gröfser, je geringer dessen Kohlenstoffgehalt. Die Tragfähigkeit des Eisens dagegen nimmt damit ab. Solches Eisen kann, durch wiederholtes Erhitzen und Ausschmieden von der in den

(1) Dingl. pol. J. 224, 452; vgl. Siemens, JB. f. 1868, 914. — (2) A. W. Hofmann, Entwicklung der chem. Industrie 757. — (3) Dingl. pol. J. 226, 394. — (4) Dieser JB. S. 1112.

erwähnten Hohlräumen enthaltenen Schlacke befreit, bei unverändertem Kohlenstoffgehalt höhere Festigkeit gewinnen. Erscheinen die Bruchflächen wie bei kohlenstoffreicherem Eisen körnig, so werden die Octaëderkrystalle der gezängten Luppe beim Walzen nicht mehr in Blättchen, sondern in kleine viereckige Bruchstücke zerdrückt, die sich so eng in einander schieben, daſs der Zusammenhang der Masse wesentlich erhöht wird; da aber hier die mit Schlacken erfüllten Hohlräume unbedeutender sind als bei sehnigem Eisen, so ist seine Elasticität gröſser, seine Dehnbarkeit aber geringer als die des letzteren; übersteigt der Kohlenstoffgehalt des Eisens 1 Proc., so verhindert der energische Zusammenhang zwischen den einzelnen Krystallen, wie beim Spiegeleisen, dessen Verarbeitung im Feuer gänzlich. Aehnlich dem Kohlenstoff wirken Mangan, Wolfram und Chrom, wogegen Schwefel, Kupfer und Silicium namentlich bei Rothglühhitze die Verschiebbarkeit der Krystallbruchstücke beeinträchtigen. Starkes Erhitzen des Eisens bewirkt eine Auflockerung der krystallinischen Blättchen und beim Erkalten tritt sodann in die entstandenen Zwischenräume Gas und Luft ein; das jetzt flachkörnig blätterig brechende Eisen ist verbrannt, kann aber durch wiederholtes Erhitzen und Ausschmieden von den einsogenen Gasen befreit werden und jetzt durch schnelle Abkühlung einen hohen Grad von Festigkeit erreichen. Langsames Abkühlen erhitzten Stahles hat zur Folge, daſs eine theilweise Entkohlung eintritt, wodurch dasselbe weicher wird und zugleich wegen der sich abscheidenden Graphitblättchen an Festigkeit verliert, doch nimmt derselbe abermals erhitzt und rasch gekühlt den abgeschiedenen Kohlenstoff wieder auf und gewinnt eine an Sprödigkeit grenzende Härte mit zugleich groſser Elasticität, da die mit Schlacken erfüllten Hohlräume bei gut ausgeschmiedetem oder gegossenem Stahl fast gänzlich fehlen.

H. Kirk (1) bespricht in einer längeren Abhandlung über *homogenes Eisen* den Werth der verschiedenen Puddelsysteme

(1) Dingl. pol. J. **226**, 55.

mit Rücksicht auf den zu erzielenden Grad der Homogenität des Products und kommt zu folgenden Resultaten. Es bietet der Handpuddelprocefs vom mechanischen Gesichtspunkt aus betrachtet sehr viel Unvollkommenheiten. Die Möglichkeit der chemischen Reinigung des Eisens vom Kohlenstoff basirt hauptsächlich auf der durch den Phosphor- und Siliciumgehalt bewirkten Schmelzbarkeit des Roheisens, insofern es das Wegbrennen dieser Körper mit dem Kohlenstoff während des Puddelns zuläfst, so dafs ein weiches, sehniges, gut schweifsbares Eisen resultirt, welches jedoch keine genügende Festigkeit besitzt. Grofse Festigkeit zeigt nur ein Eisen von hohem Kohlenstoffgehalt und zugleich geringem Phosphor- und Siliciumgehalt. Der Bruch desselben ist in der Regel krystallinisch. Seine analytischen und dynamischen Untersuchungen zeigen dann weiter, dafs die absolute Festigkeit des Eisens im Allgemeinen steigt mit dem zunehmenden Kohlenstoffgehalt desselben. Daher man, um ein möglichst festes Eisen zu erzielen, beim Puddeln nicht auf sehnigen Bruch, sondern auf Beseitigung aller Verunreinigungen des Eisens mit Ausnahme des Kohlenstoffs zu sehen hat. Er bespricht dann das als vorzüglich von Ihm gerühmte *Yorkshire Puddelsystem.* Man arbeitet daselbst mit mechanischen Rührapparaten und Doppelöfen, die doch noch Mifsstände besitzen. So ist ihr Gewölbe nicht wie bei den gewöhnlichen Oefen über der Arbeitsthür, sondern in der Mitte am höchsten, die Heerdsohle ist, um ein Herausspritzen von Eisen und Schlacke zu verhindern, auch tiefer als gewöhnlich und erschwert damit, abgesehen vom verminderten Brennstoffaufwand, den Betrieb; bezüglich der weiter besprochenen Ofenformen Casson-Dorumoy, Moundslay-Pernot, Dauk, Spencer und Crampton mufs auf die Abhandlung selbst verwiesen werden; von diesen soll der Crampton-Ofen am Besten den Anforderungen für ein homogenes Product entsprechen.

L. Bell und Stead (1) bestätigen und führen die von Kirk ermittelten Resultate über die Vorzüge des *homogenen,*

(1) Dingl. pol. J. 226, 164.

geschmolzenen Eisens gegenüber den lediglich durch Schweifsung im Puddelheerd erzielten weiter aus. Stead bestätigt insbesondere, dafs geringer Phosphorgehalt im Roheisen sowohl wie im Luppeneisen an hohen Kohlenstoffgehalt gebunden ist; da nun Kohlenstoff, Silicium und Schwefel das Eisen bei der Abkühlung eher zum Erstarren bringen als Phosphor, so ist ersichtlich, warum phosphorreiches Eisen im Puddelofen seinen Kohlenstoff rascher verliert als phosphorarmes Eisen, weil es eben länger flüssig bleibt als letzteres.

G. Tisati und G. Saporito-Ricca (1) haben gefunden, dafs ein bei Dunkelrothgluth angelassener *Eisendraht* von 14 bis 50° an *Festigkeit* abnimmt, von da bis 90° wieder zunimmt, von hier ab wieder rasch sinkt bis 120°, constant bleibt bis 200°, langsam sinkt bis 235°, rasch wieder steigt, um dann noch einmal eine langsame Abnahme zu erleiden; doch übersteigt die Festigkeit bei 300° die bei 14°.

A. Ledebur (2) unterwarf den äufseren weifsen und inneren grauen Theil mehrer *Hartgufs*stücke einer Untersuchung und fand in Uebereinstimmung mit den Karsten'schen (3) Erfahrungen den ersteren kohlenstoffreicher und siliciumärmer als den letzteren, was Er durch die Annahme erklärt, dafs das länger flüssige Siliciumeisen beim Erstarrungsprocefs gegen die Mittelachse des von Aufsen rasch gekühlten Gufsstückes hingedrängt werde.

Steemstrug (4) hat durch die Untersuchung der von Nordenskiöld in Grönland aufgefundenen grofsen Massen von gediegenem *nickelhaltigem Eisen* es wahrscheinlich gemacht, dafs dieselben, entgegen der herrschenden Ansicht, nicht meteorischen, sondern tellurischen Ursprungs sind.

Eyquem (5) schmilzt nach einem von Ihm genommenen Patent zur *Erzeugung von Stahl* das Eisen in einem Schmelztiegel mit getrocknetem Torf, Gerberlohe und etwas Salmiak

(1) Dingl. pol. J. **225**, 512. — (2) Dingl. pol. J. **226**, 322. — (3) Lehrbuch der Eisenhüttenkunde, vgl. JB. f. 1847 und f. 1848, 1019. — (4) Dingl. pol. J. **228**, 546. — (5) Dingl. pol. J. **228**, 220.

zusammen; Er hält mit Fremy (1) den Stahl für eine Stickstoffkohlenverbindung des Eisens.

S. Kern (2) hat im *Bessemerstahl* 0,025 bis 0,05 Proc. *Sauerstoff* nachgewiesen, von dem Er glaubt annehmen zu dürfen, daſs er im Zustand der Occlusion darin enthalten sei.

P. Regnard (3) beobachtete gelegentlich der Darstellung von *Guſsstahl* bei einer groſsen Anzahl von Barren aus demselben das Auftreten eines intensiven *Ammoniak*geruchs bei dem Durchbrechen. Das unter Wasser austretende Gas bestand indeſs aus fast reinem Wasserstoff.

Langley (4) hat durch Untersuchung verschiedener *Guſsstahlsorten*, die sich wesentlich nur durch ihren *Gehalt an Kohlenstoff* von einander unterschieden, festgestellt, daſs deren spec. Gewicht mit wachsendem Kohlenstoffgehalt abnimmt und daſs ferner Differenzen von $^1/_{700}$ Proc. im Kohlenstoffgehalt durch das veränderte Aussehen der Bruchfläche für das Auge schon erkennbar sind. Diese von der Zusammensetzung abhängige charakteristische Structur geht zwar verloren, wenn der Stahl gehämmert wird, tritt aber, wenn man den Stahl sehr hoch erhitzt und dann rasch abkühlt (gewissermaſsen also absichtlich verbrennt) in voller Schärfe wieder hervor. Er beobachtete dann ferner, daſs der Stahl in dem Maſse, wie er stärker gehärtet wird, bis schlieſslich zum verbrannten Zustand hin an seinem spec. Gewicht abnimmt.

F. Barff (5) hat die Beobachtung gemacht, daſs *Eisen* in einem 260° heiſsem Raum 5 Stunden lang der Einwirkung überhitzter Wasserdämpfe ausgesetzt, sich mit einer fest anhaftenden gelblich-schwarzen *Oxyduloxydschicht überzieht*, die selbst dem Smirgelpapier widersteht und an feuchter Luft nicht rostet. Noch widerstandsfähiger wird die Schicht, wenn man die Temperatur des vom Dampf erfüllten Raumes auf 650° steigert und das Eisen 6 bis 7 Stunden in demselben beläſst.

(1) JB. f. 1861, 283, 285, 287, 293, 297. — (2) Chem. News **36**, 20. — (3) Compt. rend. **84**, 260; Dingl. pol. J. **224**, 230. — (4) Chem. News **35**, 137. — (5) Iron, März u. Mai 1877, 267 u. 584.

G. Rosenthal (1) hat mehrere auf einem englischen Werke nach neuem Verfahren dargestellte *Legirungen von Eisen und Mangan* untersucht von folgender Zusammensetzung :

	I.	II.
Eisen	58,54	60,10
Mangan	30,14	28,89
Silicium	9,755	8,812
Kohlenstoff	1,739	2,131
Schwefel	—	0,009
Phosphor	0,051	0,048.

Beim Einschmelzen der Legirung I. im Kupolofen trat fast alles Silicium und die Hälfte des Mangans aus und erhöhte sich der Kohlenstoff um 5 Proc. Die ursprünglich weiche und bröckliche Masse zeigte sodann die Eigenschaften des gewöhnlichen Spiegeleisens.

Nach P. Ward (2) erzielt man in dem Hohofen zu Rechitza (Oesterreich) aus 1400 kg Manganerz nur 50 kg *Ferromangan* mit einem Gehalt von 35 Proc. Mangan, sodafs nur 4,5 Proc. von dem in die Beschickung eingeführten Mangan metallisch gewonnen werden. — Nach Blake (3) erzwingt man daselbst den Uebergang des Mangans in das Eisen durch einen übermäfsig hohen Zuschlag von Kalkstein (43 Proc. Kalkstein auf 57 Proc. Manganerz), wobei eine Schlacke mit 25,7 Proc. Manganoxydul und 33,5 Proc. Kalkerde resultirt; Ward dagegen erzielt in einem Holzkohlenhohofen von 10,5 m Höhe, mit einer 76 mm weiten Düse, ein Ferromangan mit 67,2 Proc. Mangangehalt, wobei Er 58,1 Proc. des angewandten Mangans metallisch gewinnt. Er verhüttet $^1/_4$ Koks mit $^3/_4$ Holzkohle, arbeitet mit einer Windpressung von 0,28 auf 1 ccm und führt stets reiche Möller ein, weil hierdurch der Uebergang von Mangan in die Schlacke geringer wird.

Nach untenstehender Quelle (4) stellt die Gesellschaft Terrenoire ein *Ferromangan* mit 75 Proc. Mangangehalt her, es

(1) Dingl. pol. J. **224**, 654. — (2) Dingl. pol. J. **226**, 53. — (3) Daselbst, 54. — (4) Dingl. pol. J. **226**, 323.

werden den dazu verwendeten Erzen 70 Proc. ihres Mangangehalts bei dem Procefs entzogen.

J. Bendix (1) berichtet über die chemische Technik des *Mangans* und seiner Verbindungen.

Dingl. pol. J. (2) bringt einen Artikel von *F.* über den gegenwärtigen Stand der *Aluminiumfabrikation.*

C. Winkler (3) sucht in einer Abhandlung über die *Widerstandsfähigkeit des Aluminiums* gegen äufsere Einflüsse das Interesse der Techniker für diefs Metall zu wecken und weist auf seine eigenthümlichen Vorzüge, sowie namentlich auf seine in dem geringen specifischen Gewicht begründete grofse Ausgiebigkeit hin.

J. Wharton (4) weist, veranlafst durch die Winkler'sche Arbeit (5) über *Schmelzen von Nickel und Kobalt,* darauf hin, dafs Er vor 7 Jahren bereits 30 kg schwere Nickelgufsstücke angefertigt habe und selbst über 100 kg schwere Stücke herstellen könne; doch hat sich, abgesehen von Platten für Anoden zur Nickelplatirung, kein Bedarf für Nickelgufs eingestellt.

Die unten gegebene Quelle bringt einige Mittheilungen von Lundborg (6) über *Nickelgewinnung.*

Künzen (7) giebt einen technologischen Bericht über *Nickel- und Kobaltverbindungen.*

F. L. Clerc (8) bringt die Ausführung eines *Zinkhohofens* in Vorschlag, von dessen sehr interessanter Construction hier nur die Principien mitgetheilt werden können. Das vorbereitete Erz wird in fein vertheiltem Zustande in den Ofen continuirlich aufgegeben, während zugleich in die Sohle der Beschickungssäule ein stark erhitzter Gasstrom eingeblasen wird. Gleichzeitig wirkt eine Schicht von Holzkohle reducirend und endlich wird das reducirte Zink in einem aus Ziegelsteinen construirten Condensationsraume aufgefangen, welcher durch Ueberhitzen des

(1) A. W. Hofmann, Entwicklung der chem. Industrie 832. — (2) Dingl. pol. J. **223**, 323. — (3) Dingl. pol. J. **226**, 70. — (4) Dingl. pol. J. **226**, 551. — (5) JB. f. 1876, 1070. — (6) Dingl. pol. J. **226**, 648. — (7) A. W. Hofmann, Entwickl. d. chem. Industrie 859. — (8) Dingl. pol. J. **224**, 179.

neben ihm befindlichen Ofens auf der erforderlich hohen Temperatur erhalten werden kann.

F. Stahlschmidt (1) berichtet über *Zink- und Cadmiumgewinnung*.

B. Kerl (2) berichtet über die Fortschritte der chemischen Technologie des *Kupfers* im Verlauf des letzten Jahrzehnts.

U. Imai (3) berichtet über das in Japan schon seit Jahrhunderten übliche Verfahren zur *Verarbeitung* der einheimischen *Kupfererze auf Kupfer*.

A. Hauch (4) bedient sich zur *Extraction des Kupfers aus Malachit* unter Beschränkung des Salzsäureverbrauchs der Eisenchlorürlösung, welche bei Fällung der Kupferlaugen mit Eisenchlorür resultirt; dabei bildet sich durch Einwirkung von Eisenchlorür auf Kupfercarbonat Eisenoxyd, Eisenchlorid und Kupferchlorür, welches durch Zusatz von Salzsäure gelöst wird und, wenn Eisen in die Lauge eingeführt wird, das Kupfer abscheidet. Man entzieht nach diesem Verfahren zu Dewa in Siebenbürgen einem Erz mit nur 2 Proc. Kupfer 94 Proc. desselben.

Zur *Gewinnung des Kupfers* auf nassem Wege mischt man nach Monnier (5) das zu röstende, fein gemahlene Erz mit Natriumsulfat, wodurch der Schwefel theils zu Schwefelsäure, theils zu Schwefeldioxyd sich oxydirt. Erstere verbindet sich mit dem Eisen-, Kupfer- und Silberoxyd und bildet aufserdem noch Natriumdisulfat. Bei fortgesetztem, bis zu schwacher Rothgluth gesteigertem Rösten zersetzt sich das Eisensulfat, während die anderen Sulfate, besonders bei Gegenwart von Natriumdisulfat, gänzlich unzersetzt bleiben. Der Röstrückstand wird ausgelaugt und aus der silber-, kupfer- und natriumsulfathaltigen Lösung das Silber durch Cementkupfer ausgefällt; aus der Lauge scheidet man dann durch Verdampfung ein Gemisch von Kupfer- und Natriumsulfat ab, aus welchem man durch Glühen mit Kohle

(1) A. W. Hofmann, Entwicklung der chem. Industrie 912. — (2) A. W. Hofmann, Entwicklung der chem. Industrie 876. — (3) Dingl. pol. J. **222**, 107. — (4) Dingl. pol. J. **224**, 250. — (5) Dingl. pol. J. **225**, 281.

im Flammofen ein Gemenge von Kupfer und Kupferoxydul gewinnt, welches, nachdem ihm das Natronsulfat mit Wasser entzogen, in gewöhnlicher Weise raffinirt wird. Der Kupferverlust bei diesem Procefs soll nicht 5 Proc. übersteigen.

Zu dem von Hunt und Douglas (1) ausgebildeten Verfahren zur *Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege* sollen sich die geschwefelten Erze nach vorangegangenem Rösten, besonders aber die oxydischen Kupferverbindungen eignen, nicht aber Erze, welche reich sind an Kalk und Magnesiacarbonat (2).

Nach W. Odling (3) gewinnt man aus den *gerösteten Pyriten* das in 1 bis 3 Proc. *vorhandene Kupfer* durch Mengung des Röstrückstandes mit 17 Proc. Kochsalz, mehrstündige Erwärmung und Auslaugung der Masse mit Wasser und schliefslich mit Salzsäure. Aus der gewonnenen Lösung wird dann das Kupfer durch Eisenabfälle ausgeschieden. Das in den ersten Laugen neben Kupfer auch noch enthaltene Silber gewinnt man seit einiger Zeit nach dem von Claudet (4) angegebenen Verfahren, durch Ausfällung des Silbers mit löslichen Jodverbindungen. Zu dem Zweck untersucht man eine Probe der klaren Lauge zunächst auf ihren Silbergehalt, durch Zusatz einer kleinen Menge von Kaliumjodid mit sehr viel Bleiacetat. Der entstehende Niederschlag, hauptsächlich aus Bleichlorid und -jodid bestehend, schliefst alles Silber als Jodid ein, man sammelt ihn, reducirt ihn mit Kalk und Holzkohle und unterwirft den silberhaltigen Bleiregulus zur Bestimmung des Silbers der Cupellation. Ist diese vollzogen, so versetzt man die der Arbeit zu unterwerfende Flüssigkeitsmasse mit einem geringen Ueberschufs von Jodzink. Die nach 48 Stunden vollständig geklärte Flüssigkeit wird dann weiter auf Kupfer verarbeitet; die während eines Monats gesammelten Jodsilberniederschläge unterwirft man zunächst zur Beseitigung des etwa vorhandenen Kupfers einer Behandlung mit verdünnter Salzsäure und zersetzt sie

(1) JB. f. 1870, 1081. — (2) Dingl. pol. J. [illegible], 430. — (3) Monit. scientif. [3] 2, 1209. — (4) JB. f. 1872, 951.

dann mit feuchten Zinkplatten. Das hierbei resultirende, nur wenig Kupfer und Zink, dagegen viel Gold haltende Silber wird verkauft und das regenerirte Jodzink von neuem dem Procefs zugeführt.

Hauck (1) bedient sich zur *Fällung des Kupfers aus der Vitriollauge* eines Systems von fünf um die horizontale Achse rotirender, im Inneren mit Leisten versehener und mit Eisenbohrspähnen gefüllter Fässer, die derart unter sich und mit dem Vitriollaugenzulauf verbunden werden können, dafs in das Fafs, in welchem das Eisen am weitesten aufgezehrt und die gröfste Menge Kupfer ausgefällt ist, die frische Vitriollauge eintritt, um dann die übrigen Fässer in der Reihenfolge, wie sie einer immer gröfser werdenden Eisenmenge entspricht, zu durchfliefsen, sodafs sie, wenn fast alles Kupfer ausgefällt ist, als letztes das Fafs mit frisch gefülltem Eisen durchströmt.

H. Schwarz (2) giebt eine Vorschrift zur *Messingfärbung* mit einer Lösung von Bleioxydkali und rothem Blutlaugensalz auf blank gebranntem Messing (3).

Gintl (4) fand eine zähe hämmerbare *Manganbronze* von nahezu messinggelber Farbe, bestehend aus 15 Thl. Kupfer, 4 Thl. Mangan und 1 Thl. Zink, nebst Spuren von Eisen, Zinn und Silicium.

C. Rammelsberg (5) giebt einen Bericht über die metallurgische und chemische Technik des *Bleis* und seiner Verbindungen; auch über die Technologie des Silbers berichtet Er an gleicher Stelle; daran schliefst sich eine kurze Abhandlung von W. Odling über *Silberextraction* aus gerösteten Pyriten und technologische Abhandlungen von C. Rammelsberg über Quecksilber und Gold.

C. Winkler (6) berichtet in drei Abhandlungen über die Technologie des *Wismuths, des Arsens und Antimons.*

(1) Dingl. pol. J. **223**, 286. — (2) Dingl. pol. J. **226**, 306. — (3) JB. f. 1875, 1035. — (4) Dingl. pol. J. **224**, 658. — (5) A. W. Hofmann, Entwicklung der chem. Industrie 926, 940, 946, 948 u. 950. — (6) A. W. Hofmann, Entwicklung der chem. Industrie 953, 966, 975.

Th. Goldschmidt (1) bringt einen Bericht über die Gewinnung des metallischen *Zinns*.

Nach v. Friese (2) enthält das von den Graupener Zinnwerken bei Teplitz gelieferte *Phosphorzinn* Nr. 0 5 Proc. und Nr. 1 $2^1/_2$ Proc. Phosphor. Die Producte, deren Schmelzpunkt bei 500° liegt, lassen sich ohne Phosphorverlust umschmelzen. Eine aus diesem Phosphorzinn hergestellte Bronze mit 5 bis 20 Proc. Zinngehalt zeigt keine Saigerungserscheinungen und zeichnet sich aus, da alle Metalloxyde beseitigt sind, durch hohe Festigkeit, dichtes Gefüge, grofse Härte und ungewöhnliche Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung von Atmosphärilien und Säuren. Eine solche Bronze ist im geschmolzenen Zustand äufserst dünnflüssig und füllt die Formen scharf aus. Eine Bronze aus 95 Proc. Kupfer und 5 Proc. Phosphorzinn Nr. 0 ist fest und zähe, eine solche aus 90 Proc. Kupfer und 10 Proc. Phosphorzinn Nr. 1 ist hart, fest und zähe; eine Bronze endlich aus 80 Proc. Kupfer und 20 Proc. Phosphorzinn ist stahlhart.

J. Philipp (3) berichtet über die technische Verwendung des *Wolframs* und seiner Verbindungen.

A. Patera (4) giebt einen chemisch-technischen Bericht über *Uran- und Vanadinverbindungen*.

J. Philipp (5) berichtet vom chemisch-technischen Gesichtspunkt aus über das *Platin*, die ihm nahestehenden Metalle, sowie die selteneren Metalle und deren Verbindungen, als : *Lithium, Cer, Zirkon, Titan, Molybdän, Vanadin* und *Thallium*.

Brückner's (6) *Cylinderofen zum Rösten von Silbererzen*, der seit längerer Zeit schon im Territorium Colorado mit bestem Erfolg verwendet wird, ist neuerdings verbessert und vereinfacht worden. Es findet sich eine mit Zeichnung versehene Beschreibung desselben in der unten angegebenen Quelle.

(1) A. W. Hofmann, Entwicklung der chem. Industrie 986. — (2) Dingl. pol. J. **225**, 314. — (3) A. W. Hofmann, Entwicklung der chem. Industrie 745. — (4) A. W. Hofmann, Entwicklung der chem. Industrie 836. — (5) A. W. Hofmann, Entwicklung der chemischen Industrie 993, 1014. — (6) Dingl. pol. J. **224**, 608.

Die Abhandlung von E. v. Bibra (1) über die Gewinnung des *Silbers* aus Cyansilberlösungen ist auch anderweitig (2) erwähnt.

Krönke (3) hat ein in Chile mit Erfolg angewandtes Verfahren zur *Entsilberung* reicher schwefel- und antimonhaltiger *Silbererze* ausgebildet, nach welchem man die Chlorirung mit Kupferchlorür und heifser Salzlösung bewirkt und nur unbedeutende Verluste an Quecksilber haben soll. Der von Demselben ausführlich beschriebene Apparat hat grofse Aehnlichkeit mit dem Freiberger (4) und zeichnet sich aus durch zweckmäfsige maschinelle Einrichtungen. Aus dem gewonnenen Amalgam wird das Quecksilber durch Filtriren und Centrifugiren und schliefslich durch Destillation unter einer von aufsen durch einen transportablen Windofen zu heizenden gufseisernen Glocke abgeschieden und das Silber schliefslich im Flammofen eingeschmolzen; es gehen durchschnittlich nur 28 g Silber von einer Tonne verarbeiteten Erzes verloren und ist die Ausbeute oft gröfser, als nach der Probe zu erwarten war.

Nach Flack und Guillem (5) bewirkt man die *Entsilberung des* Bleis nach einem von Parks ausgebildeten Princip mit Hülfe von Zink auf den Clyde-Lead-Works zu Glasgow in folgender Weise. Es werden 18 Tonnen Reichblei (mit etwa 200 g Silber in 1 Tonne) in einem Gufseisenkessel eingeschmolzen, mit 1 Proc. Zink versetzt und nach 20 Minuten langem Umrühren der Erkaltung überlassen; die an die Oberfläche gestiegene, mit Silber und fremden Metallen beladene Zinkrinde wird in einem kleineren Kessel durch Aussaigern von einem Theil des Bleis getrennt, das theilweise entsilberte Blei des gröfseren Kessels wird noch ein zweites und drittes Mal in ähnlicher Weise mit 0,5 resp. 0,25 Proc. Zink behandelt, wodurch der Silbergehalt des Bleis auf 8 g per Tonne reducirt wird. Man entzieht ihm seinen geringen Zinkgehalt durch 8stündiges

(1) JB. f. 1876, 286. — (2) Dingl. pol. J. 224, 109. — (3) Dingl. pol. J. 226, 401. — (4) Vgl. JB. f. 1872, 952. — (5) Dingl. pol. J. 225, 67.

Erhitzen in einem gufseisernen, mit feuerfesten Steinen ausgekleideten Raffinirkessel, wodurch fertiges „*Kaufblei*“ resultirt. Der Zinksilberlegirung wird das Zink durch Destillation in Graphittiegeln, die durch ein Graphitrohr mit gufseisernen Vorlagen communiciren, entzogen. Aus dem im Tiegel sodann noch bleibenden Bleisilberlegirung entfernt man das Blei durch die Treibarbeit. Die bei den verschiedenen Operationen fallenden Schlacken werden im Reductionsofen mit Koksabfällen behandelt, das hierbei fallende sehr unreine Blei wird in einem dem Entzinkungskessel ähnlichen Raffinirofen in Beschickungen von 20 Tonnen während 4 bis 5 Tage einem oxydirenden Schmelzen unterworfen und zwar unter stetiger Freihaltung der Metallfläche; die dabei entstehenden anfangs schwarzen Oxyde treten schliefslich, wenn das Blei rein geworden, gelb auf. In diesem Stadium entleert man den Raffinirkessel in den Entsilberungskessel und behandelt das Blei wie oben angegeben. Es soll nach diesem Verfahren das Silberausbringen im Grofsen um 2 Proc. höher ausfallen als beim Probiren und das resultirende Kaufblei fast chemisch rein sein.

T. Egleston (1) berichtet über die *Silberextraction* nach dem Reese-Riverprocefs in Colorado. Man unterwirft danach die stark quarzhaltigen Schwefelerze der Vorbearbeitung durch Pochen und chlorirendes Rösten in Cylindern, von denen aus sie über den Kühlplatz nach den etwas tiefer liegenden Amalgamir-Pfannen gelangen. Der Boden derselben ist aus Eisen, die Seiten aus Holz und trägt der eiserne Verschlufsdeckel die Beschickungsöffnung, durch welche die 386 kg betragende Charge eingefüllt wird, um dann mit einer Wassermenge, welche die Pfanne bis zum achten Theil ihrer Höhe füllt und mit 4,5 l Kalkmilch versetzt ist, zu einem Brei zerrieben und schliefslich durch einströmenden Dampf während 1 bis $1^1/_2$ Stunden erhitzt zu werden. Hierauf erst erfolgt die Zugabe von 68 kg Quecksilber, die unter beständigem Rotiren der Pfanne während 8 Stunden ein-

(1) Dingl. pol. J. [illegible], 517.

wirken. Nach Verdünnung des Quickbreies mit Wasser läfst man zunächst die Hauptmenge des Amalgams abfliefsen und bringt den Rest in einen Absatzbottich. Diese 2,44 m weiten und 0,91 m hohen Bottiche mit eisernem Boden und hölzernen Seitenwänden besitzen in drei verschiedenen Höhen Ablafsöffnungen und sind mit einem Rührwerk versehen. Man fügt hier der Masse von neuem 1,9 kg Quecksilber zu, das während achtstündigen Umrührens auf dieselbe einwirkt und sodann in dem nach der Mitte hin konisch vertieften Boden sich sammelt, um von hier aus durch eine Heberröhre, deren Quecksilbersäule dem Wasserdruck im Bottich das Gleichgewicht hält, continuirlich und frei von Sand abzufliefsen. Die beim Entleeren des Bottichs aus den ungleich hohen Oeffnungen ablaufende trübe Masse fliefst über amalgamirte Kupferplatten und werden die Rückstände, deren Metallwerth per Tonne 5 Dollars beträgt, in Neudy's Apparat concentrirt. Das gewonnene Amalgam wird durch Segeltuch filtrirt und werden in der gewöhnlichen gufseisernen Destillirglocke Quecksilber und Silber geschieden.

K. Karmarsch (1) bespricht in eingehender Weise die Methode, den *Feingehalt* des mit *Kupfer legirten Silbers* durch das spec. Gewicht zu bestimmen.

Segura (2) hat gefunden, dafs *Schwefelsilber*, sowie auch schwefelhaltiges Silbererz mit *Quecksilber* unter Wasser zu einer weichen Paste zerrieben, nach längerer Zeit unter Bildung von Schwefelquecksilber und Silberamalgam sich umsetzen.

Nach L. Opificius (3) enthält das bei der *Feingolddarstellung* entstehende *Eisenchlorid* neben fein zertheiltem metallischem Gold, Platina, Palladium, Chlorsilber und wahrscheinlich auch Iridium, Rhodium und Ruthenium, aufserdem Antimon, Blei, Wismuth, Arsen, Zinn, Selen und vielleicht auch Tellur, die alle bei der Reduction der Chloridlösung durch Eisen als Schlamm abgeschieden werden. Haben gröfsere Mengen dieses

(1) Dingl. pol. J. **224**, 565; vgl. JB. f. 1847 und 1848, 1032. — (2) Chem. News **36**, 157. — (3) Dingl. pol. J. **224**, 414.

Schlammes sich angesammelt, so digerirt man denselben zur Entfernung der noch vorhandenen Eisentheile, sowie des gröfsten Theiles des Kupfers mit Eisenchloridlösung, wäscht dann mit salzsaurem Wasser aus, trocknet und schmilzt ihn mit kohlensaurem Natron und Kohle. Die Schlacke enthält kieselsaures, kohlensaures und Selen-Natrium und zwar letzteres in solcher Menge, dafs ihre Lösung beim Stehen an der Luft Selen abscheidet. Der gewonnene Metallkönig wird nochmals geschmolzen und granulirt. Man behandelt nun die Granalien längere in der Siedehitze mit einem zur Lösung der Metalle bei weitem unzureichendem Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure (letztere soll vorwalten), wodurch alles Kupfer, hauptsächlich als Chlorür und nur zum geringen Theil als Chlorid, in Lösung geht, während die edlen Metalle, wenn auch anfänglich gelöst unter diesen Umständen, während des Siedens sicher wieder ausgefällt werden. Der jetzt kupferfreie Metallschlamm wird nun vollständig gelöst und durch Wasserzusatz der gröfste Theil des Antimons als Oxychlorid abgeschieden, die Flüssigkeit nach Beseitigung desselben concentrirt und das Gold durch eine galvanische Batterie ausgefällt. Aus der bleibenden Lösung kann dann das Platina durch Salmiaklösung im Zustand ziemlicher Reinheit ($^1/_2$ Proc. fremder Metalle enthaltend) ausgefällt werden. Das im Filtrat enthaltene Palladium wird gleichfalls in seiner Salmiakverbindung durch weiteres Abdampfen desselben abgeschieden. Diefs Verfahren erleichtert und sichert die Abscheidung des Platins insofern, als das Gold nicht wie früher üblich durch Eisen ausgefällt wird, welches letztere, wenn als Chlorür mit dem Platin gleichzeitig in Lösung, dessen Ausfällung durch Salmiak verhindert.

Nach einer dem Americ. Gas-Light Journal entnommenen Notiz (1) erhält man durch Mischung von 20 bis 30 Thl. durch Wasserstoff reducirten Kupfers mit Schwefelsäure und 79 Thl. Quecksilber eine Masse, welche, nachdem die Schwefelsäure durch

(1) Monit. scientif. [3] 7, 312.

kochendes Wasser entfernt, nach Verlauf von 10 bis 12 Stunden ein ziemlich festes *Amalgam* darstellt. Es nimmt dasselbe den Glanz und die Politur von Gold an und wird beim Erwärmen plastisch.

Nach C. Priwoznik (1) erhält man eine zum *Bronsiren von Kupfermetallen* geeignete Flüssigkeit, wenn man 35 g krystallisirten Grünspahn und 17,5 g Salmiak in 7,2 ccm Wasser kocht und eindampft bis 1400 ccm, unter häufigem Abschäumen mit einem hölzernen Spatel. Man fügt jetzt 490 g Weinessig zu, kocht 5 Minuten lang, filtrirt dann ab und verdünnt schliefslich das Filtrat auf 5700 ccm. In diese in einer Kupferschale zum Sieden erhitzte Flüssigkeit trägt man die zuvor sorgfältig gereinigten Metalle, je 10 bis 15 Stück auf einem Drahtsieb ein und läfst sie unter Umschwenken desselben bis zum Eintritt der gewünschten Färbung (etwa 3 Minuten lang) in dem Bade. Dasselbe Bad ist dann noch 2 bis 3 Mal zu benutzen. Das Bronziren gelingt nicht, wenn die Essigsäure mit Schwefel- oder Salzsäure versetzt ist. Priwoznik kommt durch Seine Untersuchungen über den Bronzirungsprocefs zum Schlufs, dafs das in der Flüssigkeit neben essigsaurem Ammonium und Essigsäure enthaltene Kupferoxychlorid als das wirkende Agens anzusehen ist, daher das im Handel als Braunschweiger Grün vorkommende Hydrat desselben in Essigsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und und mit Salmiak versetzt, eine gleichfalls zum Bronziren geeignete Flüssigkeit liefert. — Die durch den Bronzirungsprocefs auf dem Kupfer erzeugte charakteristisch braune Schicht spricht Derselbe als Kupferoxydul an, denn die durch Schwefelsäure eintretende Schwärzung dieser Schicht indicirt dessen Zerfall in Metall und Oxyd, die Schwärzung durch Erhitzen die Oxydation des Oxyduls zu Oxyd. Ein noch geringer Gehalt dieses Ueberzuges an Kupferchlorür erklärt die Eigenthümlichkeit desselben, dafs er dem Licht ausgesetzt nachdunkelt, die ursprüngliche Farbe jedoch in einem auf 130° erhitzten Luftbad wieder an-

(1) Dingl. pol. J. 224, 318.

nimmt. Durch fremde Metalle erheblich verunreinigtes Kupfer läfst sich nicht bronziren; durch Zusatz von etwas Platinchlorid zur Bronzirungsflüssigkeit ist eine dunkler gefärbte braune Bronzeschicht zu erzielen.

O. Silvestri (1) giebt Vorschriften zur Herstellung von *Vernickelungsbädern* mit Hülfe der verschiedenen Nickelsalze und bespricht die innezuhaltenden Arbeitsbedingungen.

E. Ebermayer (2) empfiehlt zu *galvanischen Vergoldungen* an Stelle des für die Gesundheit des Arbeiters stets gefährlichen Cyankaliums, ein mit Blutlaugensalz hergestelltes Bad anzuwenden. Er löst zu dem Zweck 100 g Gold in Salpetersalzsäure, verjagt alle Säure und verdünnt auf 1 l. Er bringt ferner 300 g gelbes Blutlaugensalz mit 100 g Kaliumcarbonat, 50 g Salmiak in Wasser zur Lösung und setzt zu derselben bei 30 bis 40° 200 ccm obiger Goldlösung; die dadurch sich bläuende Flüssigkeit wird dann etwa 30 Minuten lang gekocht (wodurch die blaue Farbe verschwindet und Eisenoxyd abgeschieden wird), filtrirt und auf 5 l verdünnt. Man fügt nun, um das Bad leitend zu machen, eine kleine Menge Cyankalium zu. Ist etwa der fünfte Theil des Goldes abgeschieden, so versagt das Bad den Dienst, doch erlangt es durch Zusatz von 200 ccm Goldlösung seine volle Wirkung wieder. Es läfst sich auf diese Weise ohne Hinzufügung neuer Salze das Bad drei- bis viermal erneuern. Bei weiteren Erneuerungen werden 0,1 Thl. der genannten Salze, also 30 g Blutlaugensalz, 10 g Kaliumcarbonat und 5 g Salmiak zugefügt. Derselbe verbreitet sich dann über das Verfahren zur *Entgoldung* der unbrauchbar gewordenen Flüssigkeiten durch eine als negative Elektrode eingetauchte Kupferplatte, bespricht dann die Technik des Vergoldens, der sogenannten Leonischen Drähte und Gespinnste und erörtert endlich die Beziehungen zwischen Farbe und Menge des niedergeschlagenen Goldes.

(1) Ber. 1877, 889. — (2) Dingl. pol. J. 224, 681.

Weston (1) hat eine für galvanoplastische Zwecke besonders geeignete *dynamoelektrische Maschine* construirt.

F. Heeren (2) hat einige praktische Handgriffe für die Ausführungen *galvanoplastischer Arbeiten* veröffentlicht.

Münster (3) kommt auf Grund Seiner Untersuchungen von *Hüttenabfallproducten* zu folgenden Schlüssen über die Natur derselben. 1) Der *Stein* ist, entgegengesetzt der gewöhnlichen Annahme, eine ungleichartige, aus Schwefelmetallen, regulinischen Metallen und oxydischen Verbindungen bestehende Masse. 2) Diese Bestandtheile lassen sich mechanisch wieder in verschiedene, schon durch das Ansehen und auch durch das chemische Verhalten sich unterscheidende Theile trennen. 3) In Folge des fast nie fehlenden Gehalts an Eisen, Nickel und Kobalt ist der Stein meistens paramagnetisch. 4) Es findet sich in ihm keine niederere Schwefelungsstufe des Eisens, als Einfach-Schwefeleisen FeS.

Metalloide, Säuren, Oxyde, Salze.

In mehreren umfassenden Abhandlungen giebt F. Hurter (4) die Resultate Seiner Untersuchungen über den *Chlorkalkprocefs* (5). An dieser Stelle näher auf dieselben einzugehen ist nicht geboten und sei daher nur daraus hervorgehoben, dafs die Versuche sich erstrecken über die Schichthöhe des Kalks, über den Einflufs der dem Chlor beigemengten Gase (Wasserdampf, Chlorwasserstoff, Luft und besonders *Kohlensäure*) auf den Procefs, sowie über die beim Vorgang zweckmäfsige Temperatur derselben. Bei aufsteigendem Gasstrom tritt eine Tendenz zur unsymmetrischen Vertheilung der

(1) Dingl. pol. J. **223**, 546. — (2) Dingl. pol. J. **224**, 106. — (3) Dingl. pol. J. **225**, 518. — (4) Dingl. pol. **223**, 300, 417 bis 427; **224**, 71, 424. — (5) JB. f. 1876, 1081, 1083, 1084.

Gase (z. B. Luft und Chlor) nur dann ein, wenn seine Temperatur die der Umgebung um mehr als 300° übersteigt. Diese Temperatur ist von Hurter als „Sicherheitsgrenze" charakterisirt, welche übrigens nur dann, wenn der Apparat ohne künstlichen Zug arbeitet, so hoch liegt; mit künstlich erzeugtem Zug liegt sie um so tiefer, je höher der angewandte Druck ist und wenn dieser gleich ist dem Druck einer Gassäule von der Höhe des Apparates und letzterer die Temperatur der Umgebung besitzt, so sinkt die Grenze gleichfalls auf diese Temperatur hinab. — Was die Absorption des Chlorgases betrifft, so erfolgt sie 1) mit rasch abnehmender Geschwindigkeit und wächst 2) proportional der Zunahme der absorbirenden Oberfläche so, dafs die Schicht*höhe* des Kalks keinen Einflufs auf die Absorption üben kann. Die Ueberdeckung einer absorbirenden Schicht mit schon fertigem Chlorkalk drückt übrigens die Absorptionsfähigkeit derselben auf die Hälfte herab, so dafs beim Beginn der Operation die Absorption bis zur Bildung dieser ersten Deckschicht sehr rasch verläuft, von da ab bis etwa auf die Hälfte sinkt und dann constant bleibt bis zur letzten Kalkschicht, deren Absorptionsvermögen bis zur gänzlichen Sättigung langsam abnimmt. Die Versuche, den Chlorkalk durch Kohlensäure zu zersetzen, führten zu dem Resultat, dafs das entstandene Einwirkungsproduct noch 1,5 Proc. Chlor enthielt, während 4 bis 8 Proc. als chlorsaures Calcium und Chlorcalcium vorhanden waren. Bei der Reaction traten Chlor und unterchlorige Säure gleichzeitig auf, ersteres in überwiegender Menge. Aus Obigem erklärt es sich, weshalb kohlensäurereicher Chlorkalk stets Chlorat enthält. Auch Wasserdampf hat dieselbe schädliche Einwirkung wie die Kohlensäure durch Chloratbildung und mufs man daher zur Erzeugung *hochgrädigen Chlorkalks* wasser- und kohlensäurefreies Chlor verwenden. — Die bei dem Chlorkalkprocefs herrschende *Temperatur* soll 50° nicht übersteigen, so dafs die Reactionswärme (195 cal für 1 Thl. Chlorkalk), in dem Mafse sie frei wird, auch abgeführt werden kann; eine Bedingung, der in den gewöhnlichen, aus Eisenplatten construirten Kammern genügt wird und

der auch in den aus Schieferplatten hergestellten Deaconkammern genügt werden kann.

Zur *Regeneration von Braunstein* liefs sich Valentin (1), nach einer Mittheilung von G. Lunge, die Anwendung von Ferridcyankalium patentiren, welches als Sauerstoffüberträger das Manganoxydul oxydiren soll. Das entstandene Ferrocyankalium soll dann durch einen Luftstrom wieder zu Ferridsalz oxydirt und von Neuem dem Procefs zugeführt werden. Lunge hält das Verfahren wegen des zu hohen Preises dieses Salzes für unbrauchbar. — Die bisherigen Bemühungen, die bei der *Chlorkalkfabrikation* in Anwendung kommenden Absorptionskammern durch mechanisch bewegte Apparate, rotirende Cylinder u. s. w. zu ersetzen, sind bis jetzt erfolglos geblieben. Es wird dann noch eine auf das Mactear'sche Sodaverfahren (2) und den Dunlop'schen Chlorprocefs (3) basirte Betriebstabelle aus der Fabrik zu St. Rollox mitgetheilt. Endlich discutirt Lunge eine R. v. Wagner'sche Abhandlung (4) über die wirthschaftliche Lage der deutschen Sodaïndustrie; er hält dafür, dafs die beim Leblancprocefs erzeugte billige Salzsäure als ein für unsere chemische Industrie unumgänglich nothwendiges Product den ersteren unter allen Umständen gegen eine etwa von der Ammoniaksoda (5) drohenden Concurrenz schütze.

A. Pizzi (6) trägt zum Zweck der *Darstellung reinen Manganchlorürs* in die bei der Chlorgewinnung resultirende Manganlauge granulirtes Zink im Ueberschufs ein, wodurch das vorhandene Eisen metallisch, das Nickel als Oxydhydrat ausgefällt werden sollen. Die decantirte klare Flüssigkeit wird dann mit Natriumacetat und etwas Essigsäure versetzt und das vorhandene Zink, Blei u. s. w. durch Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem Filtrat hiervon fällt man Mangan und Kobalt mit Schwefelammonium, wäscht aus und entzieht dem Niederschlag durch Chlorwasserstoffsäure das Mangan als reines Chlorür.

(1) Dingl. pol. J. **224**, 320. — (2) Dieser JB. S. 1145. — (3) JB. f. 1856, 792. — (4) Dingl. pol. J. **223**, 302. — (5) JB. f. 1876, 1100. — (6) Gazz. chim. ital. 1877, 111.

F. Fischer (1) hat eine längere Abhandlung über *Trinkwasser* veröffentlicht, aus der Folgendes hervorzuheben ist. An *organischen Substanzen* darf ein gutes Trinkwasser nur so viel enthalten, dafs 1 l davon nicht mehr als 8 mg Kaliumpermanganat reduciren kann (2), an *Salpetersäure* dürfen höchstens 27 mg im l (die hannoverische Commission für Gesundheitspflege will 10 mg, die wiener nur 5 mg zulassen), an *Chlor* 35,5 mg im l, an *Schwefelsäure* 80 mg im l, an *Magnesia* 40 bis höchstens 100 mg im l enthalten sein. Der *Härtegrad* des Wassers soll 16 bis 18° (bei einem Gehalt an Dicarbonat 20 bis 25°) nicht übersteigen. Es werden endlich die Resultate folgender in einer Tabelle zusammengestellter Wässer gegeben :

(1) Dingl. pol. J. **228**, 517 u. 589. — (2) Vgl. Monier, JB. f. 1860, 670.

Bezeichnung des Wassers:	Gesammtmenge der festen Bestandtheile	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff	Ammoniak	Stickstoff als Nitrate u. Nitrite	Gesammtgehalt an gebundenem Stickstoff	Frühere Verunreinigung mit thier. Subst. in 100000	Chlor	Härte temporäre	Härte permanente	Härte Gesammt-	Bemerkungen
Quellwasser:												
Weich, Plymouth (Wasserleitung)	35,0	0,5	0,19	0	0	0,19	0	13,0	0	2,1	2,1	Klar u. trinkbar.
Hart, v. St. Winifrids Well, Holywell, Wales	364,4	0,45	0,09	0	0	0,09	0	63,0	19,1	5,4	24,5	Klar u. guter Geschmack.
Tiefbrunnenwasser:												
Weich, v. Harston bei Cambridge	282,4	0,28	0,03	0,50	0	0,44	90	19,0	1,1	2,5	3,6	Klar u. guter Geschmack.
Hart, von Ventnor, Insel Wight	294,8	0,43	0,03	0,01	0,14	0,18	0	41,5	16,7	5,1	21,8	Klar u. guter Geschmack.
Bergland-Tagewasser:												
Weich, Glasgow, Wasserleitung vom Loch Katrine . . .	24,0	1,85	0,22	0,01	0	0,23	0	8,5	0	0,9	1,9	Leicht getrübt, angen. Ges.
Hart, Gloucester (Wasserleitung)	248,2	3,75	1,42	0	0,26	0,68	0	15,2	16,0	3,6	19,6	Trübe, von weniger gutem Geschmack.
Regenwasser:												
Weich, v. Rothamstead bei London	41,4	1,22	0,23	0,26	0	0,44	0	3,5	0	0	0	Leicht getrübt, von ziemlich gutem Geschmack.
Hart, v. Lands End, Cornwall	428,0	1,31	0,34	0	0,20	0,54	0	218,0	0	10,0	10,0	
Tagewasser, v. cultivirtem Land:												
Weich, Falmouth (Wasserleitung)	87,6	2,38	0,38	0,04	2,58	2,99	2290	27,5	0	2,7	2,7	Leicht getrübt, guter Geschmack.
Hart, Cheltenham (Wasserleitung)	212,2	1,23	0,36	0	3,05	3,41	2730	13,5	9,1	6,0	15,1	
Verunreinigtes Flufswasser:												
Weich, Tunbridge (Wasserleitung von dem Medway) . . .	150,8	2,07	0,52	0,09	1,80	2,39	1550	24,0	1,0	7,0	8,0	Trübe, guter Geschmack.
Hart, London (Wasserl. v. d. Themse)	314,4	3,27	0,39	0,02	1,81	2,22	1510	19,0	18,6	5,0	23,6	Leicht getrübt, guter Geschmack.
Flachbrunnenwasser:												
Weich, v. Ivybridge, Devonshire	120,8	2,95	1,35	6,30	0,49	6,91	5360	29,0	0,8	4,6	5,4	Trübe, guter Geschmack.
Hart, von einer Pumpe in Queen Square Bloomsbury, London	2765,0	3,24	1,91	15,50	181,79	196,46	194230	188,0	34,5	106,0	140,5	Klar, guter Geschmack.
Seewasser:												
Von Worthing, 1 Meile v. d. Küste	39460,0	1,94	2,07	0,02	0,05	2,14	0	19962,0	71,3	945,5	1016,8	

R. Hercher (1) bespricht in kritischer Weise die Methoden zur Erkennung der *salpetrigen Säure im Trinkwasser*.

A. Pavesi und C. Rotondi (2) haben die Ergebnisse ihrer Untersuchung über das *Trinkwasser* der Stadt Mailand veröffentlicht.

H. Landerer (3) macht Mittheilungen über das *Trinkwasser in Griechenland*.

Houzeau (4) hat gefunden, dafs *ammoniakhaltiges Brunnenwasser* in wohlverschlossenen Flaschen dem Licht ausgesetzt in wenigen Tagen den gröfsten Theil des Ammoniaks verliert; Er glaubt, dafs der geringe Ammoniakgehalt fliefsender Wässer zum Theil auf diesen Einflufs des Lichtes zurückzuführen sei.

F. Fischer (5) hat die *Brunnenwasser der Stadt Lauterberg* untersucht.

A. Wagner (6) stellte Versuche an über den Einflufs von *Salzen* auf den Härtegrad des *Wassers*, wobei es sich ergab, dafs sowohl zweifach-kohlensaures Natron als Salpeter die Absorptionsfähigkeit des kohlensäurehaltigen Wassers für kohlens. Kalk vermindern, für kohlensaure Magnesia (Magnesia alba) aber erhöhen und zwar erhöht das kohlensaure Natron mehr als der Salpeter. Gleichzeitig wurde constatirt, dafs von einem Gemenge von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia ersteres nur sehr wenig durch kohlensäurehaltiges Wasser gelöst wird und die Löslichkeit der letzteren in diesem erheblich vermindert wird. Die Gegenwart von doppelt-kohlensaurem Natron als auch von Salpeter erleichtert die Abscheidung des gelösten kohlensauren Kalks beim Sieden; dasselbe gilt für die doppeltkohlensaure Magnesia und zwar wirkt hier Salpeter am stärksten. Leitet man Luft durch Auflösungen von durch Kohlensäure gelöstem kohlensaurem Kalk oder kohlensaurer Magnesia, so erleichtert die Gegenwart von doppelt-kohlensaurem Natron die

(1) Arch. Pharm. [3] **10**, 436. — (2) Dingl. pol. J. **225**, 85. — (3) Arch. Pharm. [3] **10**, 320. — (4) Dingl. pol. J. **222**, 549. — (5) Dingl. pol. J. **226**, 302. — (6) Bayerisches Industrie- und Gewerbeblatt, 1877, 187; siehe auch daselbst, 323.

Abscheidung der neutralen kohlensauren Erden. — Der kohlensaure Kalk wird nach Versuchen von Demselben durch Kohlensäure hauptsächlich als *anderthalb-kohlensaures Salz* gelöst.

Derselbe (1) macht einige Bemerkungen über *Härtebestimmungen* und *Analyse* von *Wässern*.

H. Vohl (2) hat, um ein Urtheil über die *Verunreinigungen* des unterhalb Kölns fliefsenden *Rheinwassers* zu gewinnen, den Kesselstein eines Köln-Mülheimer Dampfbootes untersucht und gefunden, dafs derselbe erhebliche Mengen *Arsen*, Phosphorsäure und Fettsäure enthält; das concentrirte Rückstandswasser des Kessels war von schwach gelber Farbe, reagirte stark alkalisch und liefs beim Eindampfen einen Rückstand, der beim Glühen unter Entwickelung ammoniakalischer, nach verbranntem Horn riechender Dämpfe sich stark schwärzte. Alle diese Substanzen indiciren mit den unterschwefligsauren Salzen, die aufserdem noch im Rückstandswasser nachgewiesen wurden, eine starke Verunreinigung des Rheinstroms mit giftigen und gesundheitsgefährlichen Substanzen.

O. Jacobsen (3) führt die Eigenthümlichkeit des *Meerwassers, die Kohlensäure* äufserst hartnäckig zurückzuhalten, auf die gleichzeitige Anwesenheit von Chlormagnesium und Calciumcarbonat zurück und begründet diese Auffassung durch Versuche.

C. Bohlig (4) führt in einer Abhandlung über *Speisewasserreinigung* vermittelst *Magnesiapräparat* aus, dafs gebrannte Magnesia wegen ihrer Unlöslichkeit und ihrer Fähigkeit, nach zwar langsam erfolgender aber doch genügend rasch sich vollziehender Umwandlung in Hydrat allen Kalk, auch den als Gyps vorhandenen als Carbonat zu fällen, sich vorzüglich zur Reinigung von Speisewassern eignet. Ist das Wasser sehr gypshaltig, so dafs auf 1 Mol. Calciumdicarbonat mehr als 1 Mol. Gyps

(1) Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt, 1877, 215 und im Decemberheft. — (2) Ber. 1877, 1811. — (3) Dingl. pol. J. **225**, 330. — (4) Dingl. pol. J. **226**, 527.

kommt, so ist zur Fällung dieses Ueberschusses an Gyps in Form von Kalkcarbonat, der in das Wasser eingeführten gebrannten Magnesia noch eine entsprechende Menge von durch Fällung hergestelltem Magnesiumcarbonat hinzuzufügen. Alle Schwefelsäure des Gypses erhält man als Magnesiumsulfat in Lösung. Auf diese Verhältnisse gestützt empfiehlt Bohlig, in das Reinigungsbassin das für einen ganzen Monat erforderliche Quantum an Magnesiapräparat auf einmal einzuführen und nach jeder Füllung mit frischem Wasser den Bassingehalt 5 Minuten lang tüchtig umzurühren. Das zwischen Magnesiumoxyd und entsprechendem Carbonat zu wählende Mischungsverhältniſs bestimmt Bohlig nach der von Ihm ermittelten Zusammensetzung des zu reinigenden Wassers.

F. Fischer (1) bespricht in einer Reihe von Mittheilungen über die Zusammensetzung von *Kesselspeisewasser* vor und nach stattgefundener Reinigung auch die Zusammensetzung und Wirkung des Bohlig'schen *Magnesiapräparats* und findet, daſs dasselbe langsamer zum Ziel führt, als die Reinigung mit Soda und die De Haën'sche (2) Reinigungsweise, daſs dasselbe dagegen in Anbetracht seiner Billigkeit thatsächlich unter Umständen gewiſs Beachtung verdiene (3).

Payne (4) bespricht das De Haën'sche (5) *Wasserreinigungsverfahren* in abfälliger Weise.

E. Francis (6) bespricht die Zusammensetzung und Eigenschaften einiger von ihm analysirter *Kesselsteine*, unten denen einer, der durch groſse Härte sich auszeichnete, 39 Proc. Eisenoxyd neben 37 Proc. Calciumsulfat enthielt.

H. Watson (7) findet in einigen von Ihm analysirten *Kesselsteinen* die Hauptmasse, 70 bis 80 Proc., bestehend aus Kalkcarbonat.

Nach einer Betrachtung über den Einfluſs der *Kesselsteinbildung* auf den Kohlenverbrauch giebt J. Kolb (8) als bestes

(1) Dingl. pol. J. **226**, 94. — (2) JB. f. 1873, 1009. — (3) Vgl. Fischer, Dingl. pol. J. **226**, 530. — (4) Chem. News **35**, 208; **36**, 9. — (5) JB. f. 1873, 1009. — (6) Chem. News **36**, 15. — (7) Chem. News **36**, 33. — (8) Dingl. pol. J. **222**, 327.

Mittel zur Reinigung des Speisewassers das Aetznatron (1) an; dieses bilde mit dem Calciumdicarbonat unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk Soda, welche den Gyps ausfälle. Nach F. ist aber diese Angabe nur dann richtig, wenn gleiche Aequivalente Calciumcarbonat als Dicarbonat und Gyps vorhanden sind.

Um *fetthaltiges Condensationswasser* für Dampfkessel *verwendbar zu machen*, entfernt Hétet (2) aus demselben die Fettsäuren durch Behandeln mit Kalk und beseitigt dadurch die bekannten, auf die Corrosion der Kesselwandungen und die Bildung von eisenoxyd- und fettsäurehaltigen Niederschlägen zurückkommenden Mifsstände.

O. Allaire (3) sucht die von Hétet vorgeschlagene *Reinigung des Condensationswassers* dadurch zu umgehen, dafs Er zum Schmieren der Dampfkolben nur neutrales, wohl gereinigtes Fett verwendet, welches den Dampfcylinder, wie Seine directen Versuche ergaben, bedeutend weniger angreift als saure Fette und an den condensirten Dampf nur unerhebliche Mengen von Eisenseife abtritt.

Hétet (4) beantwortet in einer kurzen Notiz die Bemerkungen von Allaire (5).

E. C. C. Stanford (6) bringt in einer Abhandlung über Jodfabrikation nichts wesentlich Neues (7). Er giebt den Procentgehalt folgender *Algen* an *Jod*:

		Stanford
Laminaria digitata	A.	0,4535
	B.	0,2946
Laminaria saccharina		0,2794
Fucus serratus		0,0856
Fucus nodosus		0,0572
Fucus vesiculosus		0,0297
Zostera marina		0,0457
Rhodomella pinnastroides		0,0378
Hyderix siliquosa		0,2131
Hymanthalia lorea		0,0892
Chordaria flagelliformis		0,2810.

(1) Vgl. JB. f. 1876, 1093. — (2) Compt. rend. **85**, 702. — (3) Compt. rend. **85**, 929. — (4) Compt. rend. **85**, 1054. — (5) Siehe oben. — (6) Dingl. pol. J. **226**, 85. — (7) JB. f. 1862, 661.

F. Bode (1) theilt einige von Brassack ausgeführte *Varec*analysen mit.

F. Bode (2) bespricht das von A. de Hemptinne (3) ausgebildete Verfahren zur *Schwefelsäurefabrikation*. Es kommt dasselbe, wie bekannt, darauf zurück, die Gröfse der Bleikammern zu reduciren und zwar durch Füllung derselben mit Bombonnes, die von nitroser Schwefelsäure überrieselt sind. Bode hält den Gesichtspunkt, von dem aus diese Anordnung getroffen wurde, für einen unrichtigen, weil die Menge der in einer Kammer zu bildenden Schwefelsäure nicht von der Oberfläche, sondern von dem Inhalt der Kammer abhängt. Zur Erzielung einer raschen Concentration der Säure bis zu 60° B. in Bleigefäfsen wendet de Hemptinne Bleipfannen an, in deren Boden ein System aus Blei hergestellter Field'scher Röhren eingelassen ist. Die Heizung dieser Pfannen resp. der Röhren erfolgt durch die stark erhitzten Gase der um einen gemeinsamen Schacht angeordneten Kiesbrenner. Die Decke dieses Schachtes wird durch die erwähnte Schale gebildet, an welche die schwefligsauren Gase ihre Wärme abgeben, bevor sie in die Bombonneskammern überziehen. Bode bestätigt die grofse Wirkungsfähigkeit dieses Apparates, bezweifelt aber die Betriebssicherheit desselben. Wegen anderweiter Einzelnheiten möge auf die Abhandlung selbst verwiesen sein.

Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleifses in Preufsen für 1876 ist die preisgekrönte Arbeit von F. Bode über *Concentration von Schwefelsäure und Denitrirung der nitrosen Schwefelsäure des Gay-Lussac'schen Apparats* nachträglich zu erwähnen. Die Arbeit resumirt in kritischer Weise fast sämmtliche Erfahrungen auf dem Gebiet der Schwefelsäurefabrikation. Sie behandelt zunächst die verschiedenen, zur Concentration der Schwefelsäure befolgten Methoden, wendet sich dann zur Besprechung der Verfahrungsarten,

(1) Dingl. pol. J. 226, 599. — (2) Dingl. pol. 224, 298. — (3) JB. f. 1876, 1053.

welche man zur Denitrirung der nitrosen Thurmschwefelsäure befolgt hat, um dann schliefslich einer eingehenden Untersuchung der Functionen des Glover-Thurmes sich zuzuwenden. Es möge, da ein kurzer Auszug nicht wohl möglich, auf die in hohem Grade lesenswerthe Abhandlung hier verwiesen sein.

Mactear (1) sucht die *Controle über die Verluste an schwefliger Säure* beim *Bleikammerprocefs* durch directe Ermittelung dieses Verlustes in folgender Weise zu gewinnen. Er berechnet zunächst aus der in einer bestimmten Zeit verbrannten Gewichtsmenge Schwefelkies und aus dem durch Analyse der abziehenden Kammergase erhaltenen Sauerstoff derselben die Menge der das Kammersystem in dieser Zeit durchziehenden atmosphärischen Luft resp. des bleibenden Stickstoffs, bestimmt dann die Menge der in den abziehenden Gasen noch enthaltenen schwefligen Säure, indem Er mit Hülfe einer Wasserpumpe während der ganzen, der Rechnung zu Grunde gelegten Betriebsperiode einen Theil des aus dem Gay-Lussac austretenden Gases durch Absorptionsflüssigkeiten und schliefslich zur Messung des nicht absorbirten Gasquantums durch eine Mefsuhr saugt. In der Absorptionsflüssigkeit (Natronlauge) wird dann die schweflige Säure durch Titration mit Chamäleonlösung bestimmt und von dem durch die Uhr ermittelten Gasquantum aus auf das berechnete, die Kammern durchziehende Gesammtquantum an Gasen bezogen. G. Lunge (2) macht dagegen geltend, dafs der der Mactear'schen Rechnung zu Grunde gelegte Sauerstoffgehalt der aus dem Gay-Lussac austretenden Gase ein keineswegs constanter und daher auch nicht durch nur zeitweise genommene Analysenproben mit Sicherheit zu ermitteln sei, dafs ferner der gewählte Absorptionsmodus wegen der durch den atmosphärischen Sauerstoff bewirkten nachträglichen Oxydation der schwefligen Säure fehlerhaft sei und dafs endlich bei einigermafsen richtigem Betrieb nur der bei weitem

(1) Chem. News 36, 49; Dingl. pol. J. 226, 167. — (2) Dingl. pol. J. 226, 167.

kleinste Theil der Schwefligsäureverluste jenseit des Gay-Lussac-Thurms zu suchen sei.

G. Lunge (1) wendet sich in einer längeren polemischen Abhandlung gegen die vor mehreren Jahren von Vorster (2) bezüglich der *chemischen Function des Gloverthurms* gewonnenen Resultate und zeigt durch eigens angestellte Versuche, dafs die von Vorster und auch von Kuhlmann (3) behauptete Reduction nitroser Verbindungen im Gloverthum unter den herrschenden Arbeitsbedingungen keineswegs statthabe. Er liefs schweflige Säure, in Verhältnissen mit atmosphärischer Luft gemischt, ähnlich denen der Röstgase von Pyritöfen, eine bis auf 200° erhitzte nitrose Schwefelsäure durchströmen bis zur Denitrirung derselben; die so ausgetretenen Salpetergase wurden in concentrirter Salpetersäure absorbirt und wurde ihre durch Titration mit Chamäleonlösung bestimmte Menge ungeändert gefunden, wogegen allerdings ein Verlust eintritt durch Stickoxydulbildung, wenn zur Denitrirung lediglich luftfreie schweflige Säure in Anwendung kommt. Diese Verhältnisse treffen jedoch bei der Schwefelsäurefabrikation nie ein. Zur Geschichte (4) der Einführung des Gloverthurms bemerkt Lunge, dafs der Erfinder denselben schon 1859 zuerst erbaut und 1864 ihm die heute allgemein adoptirte Form gegeben habe, dafs derselbe bis 1871 in England bereits verbreitet und in diesem Jahre zum ersten Male durch einen Bericht Lunge's der literarischen Oeffentlichkeit übergeben wurde.

C. Hjelt (5) zeigt in einer Untersuchung über die Wanderung des in den Pyriten vorkommenden *Arsens* in die *Schwefelsäure* und die mit dieser hergestellten Producte der Sodafabrikation, dafs zunächst der Gehalt der Pyrite an Arsen sehr variirt, bei den spanischen Kiesen hat Er 0,12 Proc., bei den westphälischen 0,3, bei den norwegischen nur Spuren von Arsen

(1) Dingl. pol. J. **225**, 474 und 570. — (2) JB. f. 1874, 1104; f. 1875, 1052. — (3) JB. f. 1874, 1104. — (4) JB. f. 1874, 1105. — (5) Dingl. pol. J. **226**, 174.

gefunden. Er findet ferner, dafs in einer Schwefelsäure aus spanischen Kiesen im Stadium der :

	Arsengehalt Proc.	Als Arsensäure vorhanden Proc.
Kammersäure	0,202	0,040
Säure aus dem Gloverthum . .	0,331	0,041
Säure aus d. Gay-Lussac-Thurm	0,344	0,132.

berechnet auf Schwefelsäurehydrat H_2SO_4 vorhanden sind. Er weist hierbei zugleich darauf hin, dafs der Salpetersäureverlust bei der Schwefelsäurefabrikation zum Theil wenigstens vom Arsengehalt der Säure resp. der Kiese abhängt, insofern im Gay-Lussac ein Theil der salpetrigen Säure durch die arsenige Säure der aufgegebenen Schwefelsäure bis zu Stickoxyd herab reducirt werden soll; eine Wahrnehmung, für welche die Beobachtung spricht, dafs, je arsenreicher die von einer Fabrik verarbeiteten Kiese sind, um so gröfser auch der Salpetersäureverlust dieser Fabrik ist. Das Arsen der Schwefelsäure geht nur zum sehr kleinen Theil, bei gut geleitetem Procefs gar nicht in das Sulfat über, findet sich dagegen vollständig wieder in der erzeugten Salzsäure, aus der jedoch nichts in den mit ihr dargestellten Chlorkalk übergeht. In den Abbränden spanischer Kiese fand Hjelt noch 0,19 Proc. Arsen.

Nach Mittheilung von F. Bode (1) finden jetzt vielfach die *nitrosen Rückstandsschwefelsäuren der Anilin- und Nitroglycerinfabriken* als Ersatzmittel für Salpeter und Salpetersäure in dem Gloverthurm Verwendung. An anderen Orten gewinnt man die nitrosen Producte aus ihnen durch Destillation und verwendet diese Destillate in den Vorlagen bei der Salpetersäurefabrikation aus Chilisalpeter. Die zurückbleibende, immer noch nitrose Schwefelsäure dient dann zur Herstellung von *Nitrilsuperphosphat.* — Die für Feinkiesröstung verwandten Etagen- und Plattenöfen liefern nach Untersuchungen Bode's ein ziemlich constant zusammengesetztes, 6 bis 8 Proc. Schwefel-

(1) Dingl. pol. J. **225**, 278.

dioxyd enthaltendes Röstgas, bei einem Abbrand mit nur weniger als 1 Proc. Schwefelgehalt; Sinterungen treten nie im Etagenofen ein. Er kommt dann weiter zu dem Schlufs, dafs ein wenn auch nur kleiner Theil des in den Röstofen eingeführten atmosphärischen Sauerstoffs verloren gehe, was wahrscheinlich in einer Schwefelsäurebildung begründet sei. — Bode erwähnt weiter, dafs die neuerdings zur Concentration der Schwefelsäure in Anwendung kommenden *Platinapparate* in Folge der stark reducirten Säureschicht der Gefahr des Trockenheizens ausgesetzt seien und dadurch brüchig und rissig würden.

G. Lunge und F. Salathe (1) haben durch Versuche gezeigt, dafs, in Uebereinstimmung mit den Erfahrungen von Bode (2) und Scheurer-Kestner (3), beim Rösten von Schwefelkies sich je nach den innegehaltenen Arbeitsbedingungen bald mehr, bald weniger *Schwefelsäureanhydrid* bildet, dessen Menge nach Ihren Versuchen im Minimum etwa 6 Proc. des gesammten, in den Röstgasen enthaltenen Schwefels betrug, im Maximum aber, wenn die Röstgase über eine Schicht von glühendem Eisenoxyd hinstrichen, 16 bis 18 Proc. des Gesammtschwefels erreichten.

Squire (4) hat sich das von Winkler (5) entdeckte Verfahren zur *Darstellung von Schwefelsäureanhydrid* in England patentiren lassen.

C. Winkler (6) vertheidigt die von Ihm (7) in die Technik eingeführte Darstellungsweise *der rauchenden Schwefelsäure* aus Sauerstoff und Schwefeldioxyd, die man beide durch Zersetzung von Vitriolöl in der Glühhitze erhält, gegen einige von Debray erhobene Einwände. Er führt aus, wie die technischen Schwierigkeiten der Methode von der badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen, von Najert u. Co. in Schleebusch, sowie von Squire und Messel in London thatsächlich bereits überwunden seien, und bespricht schliefslich noch die bis-

(1) Ber. 1877, 1824. — (2) JB. f. 1875, 162. — (3) Daselbst und JB. f. 1876, 1090. — (4) Dingl. pol. J. **224**, 658. — (5) JB. f. 1875, 161 u. 1054. — (6) Dingl. pol. J. **223**, 409. — (7) JB. f. 1875, 161 u. 1054.

herigen Bemühungen der Technik, die gedachte Zersetzung der Schwefelsäure zur Sauerstoffdarstellung auszubeuten.

Angus Smith (1) fand in der *Luft* zu Manchester in einer Million Volumeneinheit im Durchschnitt 409 Vol. Kohlensäure; in einer Million cbm durchschnittlich 3772 g Schwefelsäure, 412 g Chlorwasserstoffsäure, 93 g freies Ammoniak und 160 g stickstoffhaltige Verbindungen an einem nebeligen Decembermorgen, 159 g während des Regens. Dabei zeigte sich, dafs die Absorption dieser Substanzen zum Zweck der Untersuchung am Sichersten zu bewirken ist durch Schütteln mit Wasser, wogegen die Durchführung der zu untersuchenden Luft durch Absorptionsröhren im Allgemeinen zu niedereren und nur dann zu richtigen Resultaten führt, wenn man zur Absorption der Kohlensäure etwa sechs mit concentrirter Barytlösung gefüllte Gefäfse, zur Absorption der anderweiten Substanzen wenigstens drei Absorptionsgefäfse anwendet.

G. Krieger (2) hat ein Verfahren zur *Extraction des Kalks aus Knochenkohle* mittelst Kohlensäure ausgebildet. Er erzeugt zu dem Zweck eine concentrirte Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron, aus der Er durch Erhitzen die Hälfte der Kohlensäure entwickelt und sie theilweise unmittelbar auf die in den geschlossenen Filtern enthaltenen wasserhaltigen Kohlen einwirken läfst, theilweise zur Erzeugung einer gesättigten wässerigen Lösung verwendet, die Er dann nachträglich nochmals längere Zeit auf die zu reinigende Kohle einwirken läfst und zwar unter einem Druck von 3 bis $3^1/_2$ Atmosphären. Er erspart durch dieses Verfahren Salzsäure, schont zugleich die Structur der Kohle und vermag unmittelbar nach jeder Filtration alle durch dieselbe in die Kohle übergegangenen Kalksalze zu entfernen. Beschreibung und Zeichnung der hierzu verwandten Apparate enthält die unten gegebene Quelle.

L. Liebermann (3) fand, dafs *Thierkohle* einer grofsen

(1) Lond. R. Soc. Proc. **26**, 512. — (2) Dingl. pol. J. **226**, 603. — (3) Dingl. pol. J. **226**, 327.

Anzahl von *Salzlösungen die Basis* theilweise zu *entziehen* vermag, überhaupt werden fast alle chemischen Verbindungen in gröfserer oder geringerer Menge durch diese Kohle ihren Lösungen entzogen.

A. Payne (1) macht gelegentlich einer Besprechung des Vincent'schen Verfahrens (2) zur Darstellung von Sulfiden und Carbonaten auf die Schwierigkeit, billige *Kohlensäure* herzustellen aufmerksam, insofern der gewöhnliche, mit Koks betriebene Kalkofen nach Seiner Beobachtung fast keine Kohlensäure, sondern nur Kohlenoxyd austreten lasse. Auch in feuerfesten Retorten stark erhitzter Kalkstein soll an durchströmenden Wasserdampf fast nur Kohlenoxyd abgegeben haben und wenn die Retorten mit Kohle gefüllt waren, so resultirte selbst bei durchströmender Luft nur ein Gemisch von Kohlenoxyd mit Stickstoff und Spuren von Kohlensäure.

H. Schliephacke (3) beschreibt die Vorrichtung, welche bei Ilsenburg am Harz zur *Umformung* der Schlacke zu *Schlackenwolle* Anwendung findet; es kommt dieselbe im Wesentlichen darauf zurück, dafs man in den vertical herabfliefsenden Schlackenstrom durch eine entsprechend geformte Düse in horizontaler Richtung einen kräftigen Dampfstrom eintreten läfst. Es findet das Product seines schlechten Wärmeleitungsvermögens wegen hauptsächlich Verwendung zur Umhüllung von Dampfröhren und Cylindern, zur Herstellung der Isolirschichten von Eiskellern und Eisschränken und endlich auch als Filtermaterial.

A. Wurtz (4) bespricht die in der Ausnutzung der *Mutterlaugen in Salzgärten* gemachten Fortschritte.

A. Frank (5) berichtet über die Stafsfurter Kaliindustrie, über Vorkommen und Verarbeitung der *Kalisalze* in Kalusz und über Kalidüngmittel.

An gleicher Stelle giebt H. Grüneberg (6) einen kurzen Bericht über den Stand der *Potasche*fabrikation.

(1) Chem. News 35, 208. — (2) Dieser JB. S. 1144. — (3) Dingl. pol. J. [illegible], 70. — (4) A. W. Hofmann, Entwicklung d. chem. Industrie [illegible], 410. — (5) Daselbst [illegible], 351, 378, 384. — (6) Daselbst [illegible], 393.

Die Abhandlung von Laujorrois (1) über die antiseptische Wirkung von *Kaliumdichromat* ist auch in ein anderes Journal übergegangen (2).

C. Vincent (3) will durch Einwirkung von Schwefelbaryum auf Alkalisulfat (?) Alkalisulfid und aus diesem durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff resp. Kohlensäure *Sulfocarbonate* und *Carbonate* herstellen. Das Verfahren wird zur Verarbeitung der *Melassekohle* empfohlen. Es enthält dieselbe schon beim Glühen gebildetes Schwefelkalium; die zur Umsetzung erforderliche Kohlensäure wird bei der Gährung der Melasse erzeugt.

Chiappe und Mallesci (4) empfehlen zur technischen Darstellung von *Jodkalium* die Methode nach Pellagri (5).

Ducla (6) behandelt rohes *Aluminiumsulfat*, um es vom Eisen zu befreien, in Lösung mit einem Gemisch von Kalkmilch und gefälltem Kalkcarbonat, löst dann das gefällte Thonerdehydrat, um es von anderen Substanzen zu trennen, in caustischem Natron und zersetzt die vom Niederschlag durch Decantiren geschiedene Thonerdelösung durch die Kohlensäure, welche bei dem ersten Procefs zwischen Aluminiumsulfat und Kalkcarbonat frei wird. Die von der Thonerde decantirte Sodalösung wird mit Kalk wieder caustisch gemacht und das dabei resultirende Gemisch von Kalk und Kalkcarbonat wieder zu Zersetzung von rohem Aluminiumsulfat verwandt. Das bei diesem Procefs fallende Calciumsulfat soll mit Ammoniumcarbonat wieder auf Ammoniumsulfat und Kalkcarbonat verarbeitet werden. Das gewonnene reine Thonerdehydrat dient schliefslich zur Darstellung eines *eisenfreien Alauns*, oder auch, da es von verdünnter Essigsäure leicht aufgenommen wird zur Darstellung von *Aluminiumacetat*.

H. Landolt (7) giebt in längerer Abhandlung ein übersichtliches Bild über den Stand der *Sodaïndustrie*.

Mactear (8) bespricht in einer Reihe von historischen

(1) JB. f. 1876, 955. — (2) Dingl. pol. J. **225**, 215. — (3) Compt. rend. **84**, 701; Dingl. pol. **226**, 423. — (4) Dingl. pol. J. **222**, 443. — (5) JB. f. 1875, 190. — (6) Compt. rend. **84**, 949. — (7) A. W. Hofmann, Entwicklung der chem. Industrie **2**, 418. — (8) Chem. News **35**, 4, 14, 23, 35.

Abhandlungen die *Entwickelung der Schwefelsäure-, Soda- und Chlorkalkindustrie* in der Umgebung von Glasgow.

Einer Abhandlung von G. Lunge (1) über *Sodaïndustrie* möge Folgendes entnommen werden. Es haben sich nach Angaben Kingzett's (2) die in Deutschland schon vielfach in Anwendung sich befindenden Maletra'schen Oefen zur Röstung von Kiesschliech in England bis jetzt noch nicht eingeführt. Man röstet dort den Schliech stets noch in briquettförmigen Massen, hergestellt durch Mahlen der Kiese mit Wasser, Trocknen und Formen derselben. Zur Concentration der Schwefelsäure bis 65° dienen daselbst vielfach noch Glasretorten, doch haben sich zur Erzielung 66grädiger Säure die Faure-Kefsler'schen (3) Schalenconcentrationsapparate ebenfalls schon eingeführt. — Um aus den kupfer- und arsenhaltigen Pyritabbränden letzteres zu entfernen, versetzt man nach Down die Kupferlaugen, wie sie bei der Behandlung des chlorirten Röstgutes nach dem bekannten Verfahren entstehen, bis zur Neutralisation mit Kalk und fällt nun erst aus der überstehenden klaren Lösung das Kupfer durch metallisches Eisen. Kingzett hat gezeigt, dafs bei der Neutralisation mit Kalk das Arsen mit dem Eisen verbunden aus der Lauge ausfällt und das Kupfer dann allerdings arsenfrei abgeschieden werden kann. Lunge berichtet sodann über das Mactear'sche Sodaschmelzverfahren (4) Folgendes. Man bebeschickt den rotirenden Sodaofen mit Sulfat, Kohle und der äquivalenten Menge Kreide oder Kalkstein und schmilzt ohne Unterbrechen bis fast zu Ende, stellt dann den Cylinder still und giebt eine kleine Menge grob gepulverten caustischen Kalk zu (5 bis 10 Proc. des Sulfats), läfst den Cylinder dann noch wenige Umgänge machen und entleert ihn. Man erhält dadurch eine Masse, welche nach dem Erstarren der Einwirkung des Wassers im hohen Grade zugänglich wird, weil der eingeschlossene Aetzkalk beim Löschen sich bläht und die Schmelzmasse

(1) Dingl. pol. J. 224, 195, und 318. — (2) Aus der Zeitschr. „Iron". — (3) JB. f. 1876, 1089. — (4) Siehe die JB. f. 1875, 1067 (Lunge) erwähnte Abhandlung.

porös macht. In Folge dieses Verfahrens braucht man weniger Kalk und Kohle und kann in einem Ofen von bestimmter Gröfse mehr Soda fabriciren, die Arbeitszeit für eine Charge ist eine geringere, als nach dem früheren Arbeitsmodus, es bleibt ein kleinerer Auslaugerückstand und geht deswegen erheblich weniger Soda als „Unlösliches“ verloren. Das von Mactear angewandte Mischungsverhältnifs der einzelnen Bestandtheile ermittelt Lunge zu 100 Thl. Sulfat, 70 Thl. Kalkstein und 38 Thl. Kohle, wozu noch die vor dem Dechargiren zugesetzten 10 Thl. Aetzkalk kommen. Auch die Construction der Drehöfen ist von Mactear verbessert worden und schmilzt Derselbe in einem Ofen innerhalb 24 Stunden nahezu 50 Tonnen Soda. Zur Verwerthung der gelben Lauge aus dem Sodarückstand befolgt Mactear zwei Methoden. Nach der ersten mischt Er die gelbe Lauge mit Kalk und behandelt sie mit schwefliger Säure, die unter Abscheidung von etwas Schwefel absorbirt wird; man mischt dann soviel frische Lauge hinzu, dafs auf je 1 Aequivalent Calciumsulfhydrat $Ca(SH)_2$ ein Aequivalent Calciumhyposulfid CaS_2O_3 kommt und zersetzt in geeigneten, mit Rührwerk versehenen Gefäfsen mit Salzsäure, wodurch unter Bildung von Chlorcalcium Schwefel sich niederschlägt. Nach dem zweiten Verfahren stellt man zunächst eine wässerige Lösung von schwefliger Säure her, die man nun zugleich mit einem passend regulirten Strom von gelber Lauge (die aber nicht mit Kalk versetzt worden war) und Salzsäure in einen Bottich mit Rührwerk einfliefsen läfst. Hält man die Reactionstemperatur bei 70° und sorgt für ein richtiges Verhältnifs der Ströme, so vollzieht sich die Fällung des Schwefels unter nur sehr geringer Schwefelwasserstoffentwickelung. — Zur Verwerthung des beim Zersetzen von Sodarückstand erhaltenen *Schwefelwasserstoffs* läfst Weldon denselben in gasförmigem Zustand auf eine Lösung von schwefliger Säure einwirken, wodurch aller Schwefel als solcher abgeschieden und nicht wie bei einem umgekehrten Verfahren Pentathionsäure gebildet werden soll. Weldon hat aufserdem beobachtet, dafs der Schwefelwasserstoff mit bis zum Schmelzen erhitztem Chlornatrium, wenn auch nur schwierig und unvollständig, zu Schwe-

felnatrium and Chlorwasserstoff sich umsetzt. — Zur Erzeugung von Soda schlägt Weldon vor, das Sulfat zunächst in einem (Siemens'schen) Cylinderofen zum Schmelzen zu bringen und dasselbe dann in einen mit dicker Koksschicht ausgekleideten rotirenden glühenden Ofen einfliefsen zu lassen. Dieser Ofen soll dann, um die Luft fern zu halten, an der Feuerbrücke geschlossen und zur Ableitung der gebildeten Kohlensäure mit einem Gasometer verbunden werden.

C. Bohlig (1) zersetzt zur directen Darstellung von *Soda* aus dem Chlornatrium oxalsaures Magnesium mit äquivalenten Mengen von Salzsäure und Kochsalz, wobei saures Natriumoxalat sich abscheidet und Chlormagnesium in Lösung geht; ersteres wird dann nach Abspülen mit Wasser in einem luftdicht verschliefsbaren Fafs mit der äquivalenten Menge Magnesiumcarbonat und Wasser durch ein Rührwerk gemischt, wobei, nachdem der Druck vorübergehend auf 2 atm gestiegen, eine concentrirte Lösung von Natriumdicarbonat und ein Niederschlag von Magnesiumoxalat resultiren; scheidet man dieses ab und kocht dann die Dicarbonatlösung mit Magnesia (erhalten von der Verarbeitung des Chlormagnesiums), so entsteht einfachkohlensaures Natrium und von Neuem zu verwendendes kohlensaures Magnesium. Die vom ersten Procefs herstammende saure Chlormagnesiumlösung wird eingedampft, im Flammofen geglüht, die entstandene Magnesia für den zweiten Procefs verwandt und das unzersetzt gebliebene, mit Wasser auszuziehende Chlormagnesium durch die Feuergase eines Koksofen in Carbonat übergeführt. Die erforderliche Oxalsäure wird erhalten durch Einrühren von Fichtensägespähnen in siedende Kalilauge von 36° B. bis zur Verdickung der Masse. Nachdem alles Wasser entwichen und die dünnflüssige Schmelzmasse 2 bis $2^1/_2$ Stunden bei der hohen Temperatur erhalten ist, läfst man etwas abkühlen und versetzt die noch heifse Schmelze mit Wasser, bis eine Lösung von 40° B. resultirt, aus der nach dem Erkalten alles Kalium-

(1) Dingl. pol. J. 224, 621.

oxalat sich abscheidet. Das nochmals umkrystallisirte Salz wird in wässeriger Lösung mit Chlormagnesium gefällt, das abgeschiedene, dann gewaschene Magnesiumoxalat im Holzbottich mit Dampf erhitzt und mit concentrirter Salzsäure bis zur völligen Lösung versetzt. Die Oxalsäure krystallisirt dann nach dem Erkalten rein aus. Man kann das saure oxalsaure Natron statt mit Magnesiumcarbonat auch zunächst mit Magnesia sättigen und dann Magnesiumcarbonat zufügen; das Ganze muſs dann in einem von kohlensäurehaltiger abgekühlter Feuerluft durchzogenen Rührgefäſs der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt werden, wobei allerdings unter Vermeidung von Druck ebenfalls Natriumdicarbonat entsteht. Auch *Potasche* läſst sich in ähnlicher Weise aus Chlorkalium herstellen.

A. Scherbascheff (1) schlägt vor, zur Herstellung von *Soda*, in Bottiche, die zur Hälfte mit gesättigter, 60° warmer Kochsalzlösung gefüllt sind, mit kohlensaurem Ammoniak gefüllte Körbe einzuhängen; es soll dabei krystallinische Soda als unlösliches Pulver sich abscheiden (mit 1 Aequivalent Krystallwasser), während Salmiak gelöst wird; das dabei verflüchtigte Ammoniak wird in einem zweiten Gefäſs aufgefangen.

C. Kraushaar (2) hat durch *Untersuchung* der nach dem Schaffner'schen Verfahren (3) auf Haufen gestürzten *Sodarückstände* gefunden, daſs nach Lagerung von einigen Monaten das Schwefelcalcium derselben mit Wasser zu Schwefelwasserstoff, Schwefelcalcium und Aetzkalk mit nur sehr wenig Polysulfuret sich umgesetzt hatte. Diese dem Innern des Haufens entnommene Masse geht, der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt, rasch in ein Gemenge von Zweifach-Schwefelcalcium mit wenig unterschwefligsaurem Calcium über, doch nimmt bei weiterer Einwirkung der Luft die Menge des ersteren ab und die des letzteren rasch zu. Führt man den Oxydationsproceſs des abgelagerten Haufens so, daſs je 1 Aeq. unterschwefligsaures

(1) Dingl. pol. J. **224**, 231. — (2) Dingl. pol. J. **226**, 412. — (3) JB. f. 1869, 1087; f. 1868, 925.

Calcium für 1 Aeq. Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium und für 2 Aeq. Zweifach-Schwefelcalcium vorhanden sind, so genügt ein sehr geringer Ueberschufs von unterschwefligsaurem Calcium, das Schaffner'sche Verfahren des Niederschlagens in geschlossenen Gefäfsen zu umgehen; man läfst die Lauge mit der Zersetzungssalzsäure in eine 2 m weite und 1,5 m hohe hölzerne Kufe am Boden derart eintreten, dafs die Flüssigkeitsströme sich treffen. Die Erwärmung erfolgt durch ein direct einmündendes Dampfrohr und die Mischung durch ein Rührwerk; man läfst nur soviel Säure zufliefsen, dafs stets noch etwas unterschwefligsaures Salz unzersetzt bleibt und sorgt durch den an den oberen Rand der Kufe gelegten Abflufs, dafs die letztere stets gefüllt bleibe, damit der am Boden entwickelte Schwefelwasserstoff und die schweflige Säure zu gegenseitiger Zersetzung Gelegenheit finden, bevor sie zur Oberfläche treten. Erhitzt man die mit etwas Wasser versetzten Rückstände in einem mit Rührwerk versehenen Blechcylinder durch einströmenden Dampf von 5 atm, so kann man denselben 90 Proc. des Schwefels in Form einer concentrirten, 8 Proc. Calciumsulfhydrat enthaltenden Lösung entziehen, doch wollte die rationelle Oxydation desselben durch eingeblasene Luft nicht gelingen. Kraushaar schlägt daher die Filtration der gekochten Masse vor und den schleimigen Rückstand in ausgebreiteter Schicht zu trocknen und dann, wie üblich, an der Luft zu oxydiren. Das erste Filtrat und die Lauge dieser oxydirten Masse müfsten dann vereinigt dem erwähnten, zur vollen Schwefelabscheidung nöthigen Mischungsverhältnifs ihrer Bestandtheile genügen. Schliefslich wird das durch Auskochen von Sodarückständen so billig zu gewinnende *Calciumsulfhydrat* zur *Enthaarung* der Felle in der Gerberei empfohlen.

W. Smith (1) theilt einige Beobachtungen mit über die *Einwirkung von Manganchlorür auf die Sodarückstände* bei hoher Temperatur.

(1) Chem. News **36**, 118.

F. Tiemann (1) berichtet in sehr eingehender Weise über die zur *Verwerthung der Sodarückstände* befolgten Arbeitsmethoden. — An gleicher Stelle erörtert A. Smith (2) die zur *Condensation der sauren Dämpfe* von *Soda*fabriken in Anwendung gebrachten Mittel.

G. Th. Gerlach (3) hat den *Ammoniaksodaprocefs* (4) mit Rücksicht auf die Verarbeitung von *Gaswasser* modificirt. Er stellt zunächst durch Destillation von Gaswasser eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak her und fällt aus dieser durch Zusatz von Kochsalz (in solchen Mengen, dafs Natrium und Ammonium in gleichen Aequivalenten enthalten sind) und schliefsliches Einleiten von Kohlensäure Natriumdicarbonat aus (wobei von dem Schwefelammonium des Gaswassers Schwefelwasserstoff entbunden wird). Das erhaltene Fällungsproduct wird centrifugirt, gewaschen und mit einer mäfsigen Wassermasse zum Sieden erhitzt, wodurch einerseits eine concentrirte, nachträglich krystallisirende Sodalösung, andererseits die Hälfte der Kohlensäure im freiem Zustand resultirt; dieselbe dient zur Fällung neuer Gemische von Ammoniumcarbonat und Natriumchlorid. Aus der Centrifugenlauge wird das unzersetzte Ammoniumcarbonat durch Destillation, das noch darin vorhandene Chlornatrium durch Eindampfen und Krystallisation und aus dem durch Salmiak gebildeten Rest endlich durch Erhitzen mit Kalk Ammoniak abgeschieden. Soll neben dem Natriumcarbonat Ammoniumsulfat gewonnen werden, so mengt man das Ammoniumcarbonat mit Glaubersalz ebenfalls zu gleichen Aequivalenten und in concentrirtester Lösung, fällt dann durch eingeleitete Kohlensäure und verfährt weiter ganz in der beschriebenen Weise. Ersetzt man bei diesem Procefs das Glaubersalz durch Chilisalpeter, so resultirt schliefslich neben dem Natriumcarbonat Ammoniumnitrat. Da das aus den Centrifugenlaugen durch Concentration abzuscheidende Kochsalz resp. Glaubersalz in der

(1) A. W. Hofmann, Entwicklung der chem. Industrie 2, 469. — (2) Daselbst 2, 495. — (3) Dingl. pol. J. 228, 82. — (4) JB. f. 1876, 1100.

Siedehitze leicht anbrennt, so empfiehlt Gerlach, die Verdampfung in doppelwandigen Kesseln mit eingelegten gufseisernen Dampfschlangen durch gespannten Dampf zu bewirken.

F. Bode (1) macht einen Vorschlag zu einer Modification im Verfahren zum Wechseln des Gasstromes im Hargreaves-schen *Apparat* (2).

Jones (3) hebt bei Besprechung der mit dem Jones-Walsh'schen *Sulfatofen* (4) erzielten Betriebsresultate hervor, dafs die durch den Austritt der Dämpfe aus dem Ofen verursachten Schwierigkeiten überwunden, dafs die Condensation der mit 24 bis 30° Tr. gewonnenen Salzsäure eine vollkommene, dafs ferner die Beschaffenheit des erzielten Sulfats eine vorzügliche sei und dafs endlich unter Berücksichtigung der für die Dampferzeugung erforderlichen Koks bei dem neuen Ofen an Material sowohl als auch an Arbeit gegenüber dem alten Verfahren gewonnen werde.

E. Durand (5) berichtet über Vorkommen und Gewinnung des *Borax* in Californien.

Zur Erkennung von *Colophoniumharz in Seifen* zersetzt Barfoed (6) dieselben mit Salzsäure und behandelt die mit Wasser gewaschene Masse mit Natronlösungen von der Dichte 1,1, die mit dem sechsfachen ihres Volumens Wasser verdünnt wird, verdampft dann im Wasserbade zur Trockne, pulvert den Rückstand und trocknet ihn bei 100°. Ein Theil desselben dient nun zur Bestimmung der Fettsäuren, ein anderer wird per 1 g Seife mit 5 bis 10 ccm absolutem Alkohol übergossen, auf 80° erwärmt, bis die Harzseife und die Fettsäure sich gelöst hat und nach dem Erkalten in verschlossener Flasche die alkoholische Flüssigkeit mit ihrem fünffachen Volumen Aether behandelt, wobei die Harzseife sich vollständig löst, während die Fettsäuren fast gänzlich zurückbleiben; nach 24- bis 48stündigem

(1) Dingl. pol. J. **225**, 180. — (2) JB. f. 1873, 1018. — (3) Chem. News **35**, 51. — (4) JB. f. 1876, 1098. — (5) Monit. scientif. [3] **7**, 540. — (6) Monit. scientif. [3] **7**, 991.

Stehen wird die ätherische Lösung decantirt und der Rückstand nach der Behandlung mit Salzsäure und Wasser gewogen.

G. Feyerabendt (1) mischt der *Seife* circa 10 Proc. *Holzstoff aus Eschenholz* zu und will dadurch ein Product erzielen, das durch mechanische Wirkung den Schmutz von der Wäsche leicht entfernt und im Vergleich zu gewöhnlicher Seife die Arbeit in hohem Grade beschleunigen soll.

H. Peterson (2) empfiehlt die von Fikentscher zu Zwickau befolgte Verarbeitungsweise des Haardter Thones auf Kalialaun auch zur fabrikmäfsigen Bearbeitung des *Lepidolith's* behufs Gewinnung von gewöhnlichem *Alaun, Lithium, Rubidium und Cäsium.* Es soll nach Ihm der Lepidolit's, um ihn durch Säure aufschliefsbar zu machen, in einem Flammofen zu Glas geschmolzen werden; die geschmolzene Masse, mit Wasser abgeschreckt, wird dann durch Stampfen und Schlemmen zu einem möglichst feinen Pulver umgewandelt und je 100 Thl. desselben werden mit derselben Menge englischer Schwefelsäure in einer mit Blei ausgekleideten Pfanne unter Anwendung von Wärme mehrere Stunden lang behandelt. Der erhaltene Brei wird, nachdem er in besonderen Trögen 24 Stunden sich selbst überlassen, mit Wasser verdünnt, unter Umrühren gekocht, durch eine Filterpresse von der klaren Lösung geschieden, der Rückstand abermals in derselben Weise behandelt; nur werden die vereinigten Flüssigkeiten bis auf 40° B. eingedampft, so dafs beim Erkalten alles Rubidium und Cäsium mit nur wenig Kalium verunreinigt sich abscheidet (3). Die gewonnene Mutterlauge wird nun mit concentrirter Potaschelösung (Potasche 1/4 vom Gewicht des angewandten Glases) unter Umrühren versetzt, so dafs beim Erkalten der gröfste Theil der Thonerde als Kalialaun sich abscheidet; zur Abscheidung aller Thonerde wird die Operation in verdünnterer Lauge wiederholt, alsdann scheidet man durch Eindampfen auf 35° B. das noch vorhandene Kalium- und

(1) Dingl. pol. J. **223**, 111. — (2) Dingl. pol. J. **224**, 176. — (3) Vgl. Redtenbacher, JB. f. 1865, 704.

Natriumsulfat ab und fällt aus der erkalteten Mutterlauge durch Zusatz gepulverter thonerdefreier Soda das Lithium. Die nicht gefällte Lithiummenge soll aus ammoniakalischer Lösung als Phosphat abgeschieden, dieses durch Glühen mit Aetzkalk in Aetzlithion verwandelt und durch Wasser der Masse entzogen werden. Zur Reinigung des erhaltenen Lithiumcarbonats löst man dasselbe in heifsem Wasser, causticirt mit Kalkhydrat, trennt die klare Lithionlauge von dem noch vorhandenen Calcium- und Magnesiumcarbonat resp. -phosphat, dampft auf 40° B. ein, klärt und fällt mit Natriumcarbonat. Der erhaltene Niederschlag stellt dann nach Waschen mit wenig Wasser und Alkohol, Pressen und Trocknen ein vollkommen reines lockeres Lithiumcarbonat dar.

R. Biedermann (1) fafst in einer sehr übersichtlich gehaltenen Abhandlung die *Industrie der Baryum-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumverbindungen* zusammen.

Pattison Muir (2) theilt einige Beobachtungen über die in wässeriger Lösung erfolgende *Zersetzung von Calciumsulfat* durch Alkalichlorid mit.

Von der Stafsfurther chemischen Fabrik (3) wird seit einer Reihe von Jahren unter dem Namen *Crystal-size* ein Product nach England exportirt, welches dort in grofsen Massen zur Appretur von *Garn* und *Geweben* der mannigfachsten Art Anwendung findet. Die Waare gewinnt dadurch bedeutend an Gewicht, an Weichheit, der Körper schützt aufserdem die Appreturmasse derselben gegen das Stockigwerden und Schimmeln. Die mit Crystal-size behandelten Garne weben sich auch bei trockener Witterung wesentlich besser, weil der Faden weich und geschmeidig bleibt. Es ist zu vermuthen, dafs man in der Crystalsize nichts anderes als *Chlormagnesium* zu sehen hat, das in Folge seiner hygroskopischen Eigenschaften dem Fabrikanten es möglich macht, seine Gewebe bis zu 150 Proc. zu beschweren. Es scheint, dafs

(1) A. W. Hofmann, Entwicklung der chemischen Industrie 3, 514. — (2) Chem. News 36, 202. — (3) Dingl. pol. J. 224, 111.

solche nur zum Theil aus Baumwolle bestehende Gewebe ihren Weg vorzugsweise nach China genommen haben, denn die Chinesen haben zuerst die merkwürdige Eigenschaft der englischen Baumwollgewebe, beim Waschen die Hälfte ihres Gewichtes zu verlieren, entdeckt. Die amerikanischen und deutschen Shirtings sollen nur 5 bis 10 Proc. beim Waschen verlieren, sie sind deshalb gegenwärtig, da die Chinesen jetzt nur gewaschenes Gewicht kaufen, beliebter.

Box, Auberin, Bobliqua und Leplay (1) lösen zur *Darstellung von Eisenphosphat* Kalkphosphat in Salzsäure und fällen die Phosphorsäure mit Eisenchlorid. Das Product dient entweder unmittelbar zu Desinfectionszwecken, oder wird durch Calciniren mit Glaubersalz und Kohle in Natriumphosphat übergeführt. Das bei der Desinfection mit diesem Salz gebildete Ammoniakphosphat soll zur *Phosphor*gewinnung benutzt werden.

B. Alander (2) führt das in englischen Gasfabriken als Nebenproduct gewonnene, jetzt billig zu habende *Rhodanammonium* in folgender Weise in *Ferrocyankalium* über. Er mengt dasselbe mit doppelten Aequivalenten an Potasche, Kohle und Eisenfeilspähnen mit Oel, erhitzt zur Rothgluth und laugt die erkaltete Masse unter Zusatz von frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat mit Wasser aus. Es werden 40 bis 60 Proc. des angewandten Rhodanammoniums als *Ferrocyankalium* gewonnen.

R. Biedermann (3) giebt einen ausführlichen Bericht über *Aluminium* und Aluminiumverbindungen, dem an gleicher Stelle eine sehr interessante Abhandlung über die Fabrikation des Aluminiums sich anschliefst.

J. Aron (4) theilt die Resultate der Analysen eines *Bauxits* vor und nach dem Brennen mit.

J. Fels (5) bespricht Vorkommen und Zusammensetzung der *Chromerze* bei Alt-Orsova.

(1) Dingl. pol. J. **222**, 549. — (2) Dingl. pol. J. **226**, 318. — (3) A. W. Hofmann, Entwicklung der chemischen Industrie **2**, 597, 647. — (4) Dingl. pol. J. **222**, 648. — (5) Dingl. pol. J. **226**, 319.

J. Schnaufs (1) gewinnt die in den Waschwässern, wie sie beim Kohle- und Lichtdruck resultiren, noch enthaltene *Chromsäure* in leicht verwerthbarer Form wieder durch Ausfällung derselben mit Bleizucker.

Uppenkamp (2) berichtet über die Industrie der *Chromverbindungen*.

Nach einer in Dingl. pol. J. **224**, 344 übergegangenen Notiz hat ein mit *Zinkstaub* gefülltes Fafs, dessen Inhalt theilweise *nafs* geworden war, auf dem Dampfer „Lord Clyde" zum *Ausbruch eines Feuers* Anlafs gegeben. Der Inhalt des Fasses war in rothglühenden Zustand übergegangen.

Zur *Herstellung von Zinkweifs* will Knight (3) zunächst Zinkvitriol mit Schwefelcalcium fällen. P. Thomas löst, um denselben Zweck zu erreichen, Zinkabfälle oder Erze in Salzsäure, fällt mit Kalk und glüht den Niederschlag.

G. C. Wittstein (4) hat in einer von Ihm untersuchten *Höllenstein*probe 4,40 Proc. *Blei*oxyd gefunden.

Die fabrikmäfsige Herstellung von *Bleipräparaten* pflegt wegen des in der Regel unvermeidlichen Staubes für die Arbeiter die bekannten nachtheiligen Wirkungen im Gefolge zu haben. Man soll denselben nach W. Leyendecker (5) durch geräumige hohe Fabriklocale, Tragen eines Mundschwammes, häufiges Besprengen der Fufsböden und überhaupt durch Anwendung gröfster Reinlichkeit vorbeugen können.

Zur *Herstellung von Bleiweifs* mengt Millner (6) 4 Thl. pulverisirte Bleiglätte mit einer Lösung von 1 Thl. Chlornatrium oder Salmiak in 16 Thl. Wasser und leitet Kohlensäure bis zur Neutralisation ein, wobei das Bleiweifs als Pulver sich niederschlägt.

Wigner und Harland (7) glauben auf Grund vieler Versuche annehmen zu dürfen, dafs das *Bleiweifs* als ein Gemenge von neutralem Carbonat und Bleioxyd aufzufassen sei.

(1) Dingl. pol. J. **224**, 109. — (2) A. W. Hofmann, Entwicklung der chemischen Industrie 723. — (3) Dingl. pol. J. **226**, 560. — (4) Dingl. pol. J. **222**, 526. — (5) Dingl. pol. J. **222**, 650. — (6) Dingl. pol. J. **224**, 231. — (7) Dingl. pol. J. **226**, 82.

Cookson (1) will durch Einwirkung von Kohlensäure auf den Sprühregen einer Lösung von essigsaurem Blei unter Umständen mit Zusatz von Mennige *Bleiweifs* erzeugen.

F. Fischer (2) beschreibt einen von Büssing construirten *Trockenapparat für Bleiweifs*.

S. Grawitz (3) löst zur Darstellung von *Zinnober* Quecksilberoxyd in der wässerigen Lösung eines unterschwefligsauren Salzes, fügt dann noch etwas Salmiak hinzu und erwärmt bis zur Ausfällung von Zinnober, welchen Er zunächst mit Wasser, dann mit Natronlauge und schliefslich mit Salpetersäure wäscht.

R. v. Wagner (4) giebt kurze historische Notizen über die Chemie der *Vanadinverbindungen* und untersucht sodann das Verhalten des Ammonvanadats gegen einige technisch wichtige organische Substanzen. Das betreffende Vanadinsalz liefert mit Tanninlösung einen auch nach mehrtägigem Stehen sich nicht absetzenden blauschwarzen Niederschlag, die Flüssigkeit gleicht der Gallustinte. Gallussäure verhält sich ähnlich, doch scheidet sich der Niederschlag rascher ab. Pyrogallol liefert eine tiefschwarzblaue Flüssigkeit ohne Niederschlag, die sich zu Stahlfedertinte vortrefflich eignet. Auch Maclurin bildet in wässeriger Lösung mit dem Vanadat eine tiefschwarze, grünlich getonte Flüssigkeit; Brenzcatechin verhält sich ähnlich. Hämatoxylin giebt eine tiefschwarzblau gefärbte, als Tinte brauchbare Flüssigkeit. Mit Blauholzextractlösung erhält man auf Wolle und Seide nach dem üblichen Färbeverfahren für Holz- oder Chromschwarz eine schöne schwarze Färbung, wenn man das Chromat durch Vanadat ersetzt. Extractlösungen von Roth- oder Brasilienholz erzeugen mit dem Vanadat in der Siedehitze eine schwarzbraune Farbenbrühe; reines Brasilin nimmt damit nur eine dunkelviolette Färbung an. Gelbholz- und Fisetholzabkochung geben mit dem Vanadat schwarzgrüne Tinten. Wirkungslos ist

(1) Dingl. pol. J. **226**, 560. — (2) Dingl. pol. J. **224**, 293. — (3) Ber. 1877, 226. — (4) Dingl. pol. J. **228**, 631.

die Vanadinlösung gegenüber Phenol, Salicylsäure, Resorcin, Hydrochinon, Caffeïn, Eosin und Fluoresceïn. Derselbe empfiehlt schliefslich das Ammonvanadat zur Prüfung der *Rothweine* auf etwa zugesetztes *Tannin*, die in solchem Fall tintenähnliche Flüssigkeiten liefern, wenn unverfälscht aber nur tief rothbraune Färbungen mit dem Reagens annehmen.

Tellier (1) machte Mittheilung über die Darstellung von *Methyläther* im Grofsen. Zu diesem Behufe wird ein 34° Baumé zeigendes Gemisch von 1 Thl. Schwefelsäure und etwas mehr als 1 Thl. wasserfreiem Holzgeist längere Zeit zwischen 125 und 128° erhitzt, indem man Sorge trägt, dafs die Temperatur 130° nicht überschreitet. Sobald kein Aether mehr entweicht, läfst man erkalten und setzt zu dem 45° B. zeigenden Rückstand wieder soviel Holzgeist, bis 34° B. erreicht sind. Durch dieses abwechselnde Erwärmen, Erkaltenlassen, Speisen mit neuem Holzgeist und Wiedererwärmen gelingt es, wie beim Aethyläther, grofse Mengen Holzgeist mit einer geringen Quantität Säure in Methyläther zu verwandeln. Der als Dampf entweichende Aether wird durch Aetzkali, Aetznatron oder Zuckerkalk und Chlorcalcium von CO_2, SO_2 und H_2O befreit und schliefslich comprimirt.

G. Krämer (2) berichtet über die Fabrikation der *Essigsäure*.

C. O. Cech (3) empfiehlt zur Darstellung von *Oxalsäure*, an Stelle der Sägespähne die billig zu beschaffenden Abfälle von Pergamentpapier mit Kali zu schmelzen.

E. Mylius (4) fand in 1000 Thl. eines künstlichen *Senföls* des Handels 0,2 Thl. Blausäure, 8 Thl. Schwefelkohlenstoff, 922 Thl. Allylsenföl, 40 Thl. Polysulfide (vielleicht *Allyltrisulfid*), 30 Thl. nicht flüchtige, Stickstoff und Schwefel enthaltende Körper. Natürliches und künstliches Senföl besitzen fast denselben Schwefelgehalt und verhalten sich auch gegen Reagentien und bei der fractionirten Destillation im Allgemeinen gleich;

(1) Arch. Pharm. [3] **10**, 57. — (2) A. W. Hofmann, Entwicklung der chemischen Industrie **1**, 391. — (3) Dingl. pol. J. **224**, 70. — (4) Arch. Pharm. [3] **10**, 207; **11**, 306.

die bis 145° siedenden Theile des natürlichen Oels geben mit Ammoniak Schwefelammonium, die des künstlichen nicht. Aus der Thiosinaminmenge, die aus dem Oel entsteht, kann, da Nebenreactionen zum Theil unter Bildung von Rhodanammonium stattfinden, auf den Gehalt an Senföl nicht geschlossen werden. Nach Mylius mufs ein künstliches Senföl, welches pharmaceutische Verwendung finden soll, folgenden Anforderungen genügen: es mufs farblos, klar und in Alkohol ohne Trübung löslich sein. Mit 3 Thl. Wasser. und 3 Thl. Ammoniak von 10 Proc. bei 100° etwa 1/2 Stunde digerirt, darf, so länge die Flüssigkeit heifs ist, nur eine unbedeutende flockige Masse ungelöst bleiben; die Quantität nicht gelösten Oels mufs eine sehr geringe sein. Das Reactionsproduct, welches Schwefelammonium nicht enthalten soll, darf nach dem Ansäuern keinen unangenehmen Geruch besitzen.

R. Biedermann und O. Döbner (1) berichten über die in der Technik befolgten Methoden zur Darstellung der *organischen Säuren.*

C. Heufsermann (2) hat dem Verfahren von Depouilly (3) für die Bereitung der *Phtalsäure* eine bestimmte Vorschrift an die Seite gestellt. Danach kommt 1 Thl. Naphtalin auf 2 Thl. chlorsaures Kalium und 10 Thl. rohe Salzsäure zur Anwendung. Der Rohmasse entzieht man nach dem Auswaschen die flüssigen Chloride mit Petroleumbenzin und behandelt den bei 80° getrockneten, wesentlich aus Naphtalintetrachlorid bestehenden Rückstand mit der fünf- bis sechsfachen Menge Salpetersäure (Ausbeute 30 Proc.). — Technisch soll indefs die anfängliche Chlorirung nach Laurent (4) unter Zusatz eines Lösungsmittels vorzuziehen sein. Nach dem Abpressen des Rohproducts wird oxydirt.

O. Hesse (5) berichtet über die Eigenschaften und technische Gewinnungsweise der *Alkaloïde.*

(1) A. W. Hofmann, Entwicklung der chemischen Industrie **3**, 403. — (2) Dingl. pol. J. **222**, 310. — (3) JB. f. 1865, 399. — (4) JB. f. 1850, 497; siehe auch Faust und Saame, JB. f. 1871, 485. — (5) A. W. Hofmann, Entwicklung der chem. Industrie **3**, 465.

Explosive Körper, Zündmassen.

P. Champion und H. Pellet (1) haben die käufliche *Schiefsbaumwolle* einer eingehenden Untersuchung unterworfen und gefunden, dafs dieselbe neben 93 Proc. des Hauptnitrirungsproducts noch 1 Proc. unveränderte Cellulose und 6 Proc. Dinitrocellulose enthält. Die Hauptmasse aber ergab bei der Analyse Zahlen, die sie als *Pentanitrocellulose* auffassen lassen.

Eine umfassende Abhandlung über *Nitroglycerin* von A. Brüll (2) findet sich in der unten gegebenen Quelle.

J. Fels (3) hat ein von G. Pancera dargestelltes und unter dem Namen *Diorrexin* in den Handel gebrachtes Sprengmaterial untersucht, Er fand eine Probe desselben nach achtmonatlichem Stehen im offenen Gefäfs wie folgt zusammengesetzt :

		Auf trockene Substanz berechnet
Pikrinsäure	1,50	1,65
Holzkohle	6,82	7,49
Buchensägespähne	9,98	10,97
Kaliumnitrat	38,93	42,78
Natriumnitrat	21,02	23,16
Schwefel	12,20	13,40
Wasser	9,00	—
Verlust	0,50	0,55.

Das Product hat in letzterer Zeit vielfach in Kohlenbergwerken Steyermarks sich eingeführt und gegenüber dem gewöhnlichen Sprengpulver auch sich bewährt. Da dasselbe um 25 Volumprocente leichter ist als gewöhnliches Sprengpulver und aufserdem um $^1/_5$ weniger kostet als diefs, so erklärt sich, in Anbetracht seiner Leistungsfähigkeit, wonach gleiche Volumina Diorrexin und ärarisches Sprengpulver auch gleiche explosive Kraft ausüben, seine vielfache Anwendung.

(1) Compt. rend. 84, 609. — (2) Bulletin de la Société d'Encouragement 1877, 4, 493, 562. — (3) Dingl. pol. J. 224, 532.

Bjorkmann (1) bereitet ein neues Sprengmittel, *Vigorit*, durch Einwirkung von 25 bis 30 Thl. Salpetersäure und 50 bis 75 Thl. Schwefelsäure auf 5 bis 20 Thl. Zucker oder Melasse. Von diesem Gemisch werden 25 bis 50 Thl. mit 15 bis 35 Thl. Kaliumnitrat, 10 bis 30 Thl. Kaliumchlorat und 15 bis 35 Thl. Cellulose gemischt.

A. Sauer und E. Ador (2) haben gefunden, dafs von allen zur *Stickstoffbestimmung* angegebenen Methoden lediglich die Dumas'sche für *Nitroglycerin* (3) anwendbar ist. Sie fanden mit derselben die einem Trinitrin entsprechende Stickstoffmenge von 18,35 bis 18,52 Proc. im Nitroglycerin verschiedener Dynamite.

H. Schwarz (4) hat durch Mengung von 100 Thl. Salpeter mit 40 Thl. xanthogensaurem Kali und 6 Thl. Kohle eine dem gewöhnlichen *Schiefspulver ähnlich wirkende Mischung* erhalten. Ersetzt man den Salpeter durch Kaliumchlorat, so steigert sich die Wirkung ungemein, das Product zeigt sich aber beim Schlag von Eisen auf Eisen explosiv. Phenolsulfosaures Kalium liefert mit Kaliumchlorat ein unter heftigem Schlag schon stark explodirendes, sehr wirksames *Sprengmittel*.

Thonwaaren; Glas.

C. Bischof (5) bespricht in ausführlicher Abhandlung die zur Bestimmung des *Bindevermögens der Thone* befolgten Methoden.

C. Bischof (6) veröffentlichte die analytischen und pyrometrischen *Untersuchungsresultate* zweier zu Znaim (Mähren) vorkommenden *Kaoline*. Es übertreffen dieselben nach den ge-

(1) Dingl. pol. J. **225**, 108. — (2) Ber. 1877, 1982. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 1009. — (4) Dingl. pol. J. **226**, 512. — (5) Dingl. pol. J. **226**, 195. — (6) Dingl. pol. J. **224**, 434.

wonnenen Versuchsergebnissen selbst die beste Garnkirker Hohofensteinmasse an Güte und Feuerbeständigkeit.

C. Bischof (1) behandelt in einem bei Quandt und Händel in Leipzig 1877 erschienenen Werk die *Technologie der Thone*. Der analytische Theil ist auszugsweise in das bezeichnete Journal (1) übergegangen.

J. Dunnackie (2) hebt in einer Abhandlung über die zur *Erzielung feuerfester Ziegel* zu beobachtenden Bedingungen unter Anderem hervor, dafs die sehr kieselsäurereichen Thone, wie der Dinas-Thon aus Wales, zwar im Feuer beständig seien, durch raschen Temperaturwechsel jedoch leicht rissig würden; thonerdereichere Thone lieferten, sofern sie nur frei von Alkalien, Eisen und Kalk seien, ein Material, welches Unschmelzbarkeit mit Unveränderlichkeit der Form verbinde. Er giebt dann die Zusammensetzung eines solchen von Riley analysirten Thons und bespricht Gewinnung und technische Bearbeitung desselben.

C. Sarnow (3) bespricht den Einflufs der chemischen Forschung auf die Entwickelung der *Porcellanindustrie*.

E. Ebermayer (4) veröffentlicht Seine Erfahrungen über *Untersuchung von Töpfergeschirr* und kommt zu dem Schlufs, dafs Kochgeschirr mit Bleiglasur ganz vom Verkauf ausgeschlossen werden sollte.

C. Bischof (5) hat feuerfeste *Ziegel*, die aus der natürlich vorkommenden Kaolinmasse mittelst Ziegelmaschine und einfacher Ziegelnachpressen geformt und im Gasofen gebrannt worden waren, einer *pyrometrischen Untersuchung* unterworfen und gefunden, dafs sie die best bekannten Chamottesteine wie die Garnkirker Hohofensteine an Feuerbeständigkeit bedeutend übertreffen; denn sie widerstehen der Schmelzhitze des Schmiedeeisens vollkommen.

(1) Dingl. pol. J. **224**, 107. — (2) Dingl. pol. J. **225**, 583. — (3) A. W. Hofmann, Entwicklung der chemischen Industrie **3**, 693. — (4) Dingl. pol. J. **228**, 98. — (5) Dingl. pol. J. **228**, 606.

L. Ramdohr (1) giebt Zeichnung und Beschreibung einer von Chambers u. Co. in Philadelphia construirten *Ziegelmaschine*, an der besonders hervorzuheben, dafs sie das Ziegelmaterial, so wie es aus der Grube kommt, zur Verarbeitung bringt und zwar zunächst durch einen mischenden Thonschneider, der die Masse zugleich einer Schnecke zuführt, die von einem gerippten Gehäuse umgeben den Thon in ein Mundstück bringt, dessen Construction die Erzielung dichter und scharfer Ecken sichert; die Abschneidevorrichtung endlich wirkt und regulirt sich selbstthätig. Die Maschine soll innerhalb 10 Stunden 25- bis 30000 Stück Ziegel liefern.

H. Seger (2) giebt Aufschlüsse über die häufig an *Ziegelmaterialien auftretenden* weifsen, gelben oder blaugrünen *Ausschläge*. Die weifslichen Anflüge bestehen aus Magnesium-, Calcium-, Natriumsulfat, Kochsalz oder Natriumdicarbonat, die entweder mit Thon vorhanden und bei schwachem Brande nicht zersetzt worden sind, oder aber durch die Einwirkung der Feuergase gebildet sind; die gelb und blaugrün gefärbten Ausschläge bestehen meist aus Algen, auch ist in einigen Fällen im Thon Chrom gefunden worden, welches gleichfalls eine Grünfärbung bewirken kann.

H. Seger (3) hat die an *Verblendsteinen und Terracotten* zuweilen auftretenden salzartigen *Auswitterungen* untersucht und gefunden, dafs dieselben wesentlich aus Calcium- und Magnesiumsulfat bestehen und aus dem Innern der Thonmasse beim Trocknungsprocefs nach der Oberfläche hinwandern, um dort zu den grauen warzenartigen Krystallausscheidungen Anlafs zu geben.

R. Biedermann und S. Gabriel (4) finden durch ihre Untersuchungen über die Ursache der beim Brennen gelber Ziegelsteine zuweilen eintretenden Rothfärbungen die von Seger hierüber gegebenen Aufschlüsse bestätigt.

(1) Dingl. pol. J. **223**, 46. — (2) Dingl. pol. J. **224**, 231. — (3) Dingl. pol. J. **224**, 461. — (4) Ber. 1877, 1548.

F. Knapp (1) bespricht mit kritischer Sichtung des Materials die Chemie der *Mörtel und Cemente.*

O. Fahnejelm (2) erhält *weifsen Cement* durch Brennen einer Mischung von 75 Thl. geschlämmter Kreide mit 25 Thl. geschlämmtem Kaolin bei der Rothglühhitze; nachher gemahlen liefert dieselbe, wenn die Hitze nicht zu stark gewesen, ein schneeweifses Pulver, welches allein oder mit einigen Procenten Gyps versetzt einen vorzüglichen hydraulischen Mörtel liefert. Aus diesem Cement hergestellte Gegenstände sollen eine dem Marmor oder Bisquit ähnliche (?) blauweifse Farbe annehmen.

Einige Mittheilungen über *Festigkeitsbestimmungen des Portlandcements* finden sich in der unten gegebenen Quelle (3).

J. Bauschinger (4) findet, dafs die Untersuchung der *Cemente* durch die sogenannte *Glasprobe* auf das Treiben durchaus kein Urtheil über den Werth und die Festigkeit des erhärteten Cements zuläfst.

In der unten nachgewiesenen Quelle (5) findet sich eine resumirende Abhandlung über die zur Prüfung von *Portlandcement* gemachten und von Cementfabrikanten adoptirten Vorschläge.

W. Michaelis (6) zeigt in einer höchst interessanten Abhandlung über die *Werthstellung des Cements,* dafs alle bis jetzt als *Portlandcemente* in den Handel gebrachten Massen in Folge unvollkommener Zerkleinerung nur zu $^{3}/_{4}$ in ihrer Substanz zur Wirkung kommen konnten, weil durchgängig 25 Proc. derselben als ungemahlene körnige Masse beim Anmischen mit Wasser fast nur die Rolle von Sand spielten. Auf die im Uebrigen sehr lesenswerthe Abhandlung, die keinen kurzen Auszug gestattet, möge hier verwiesen sein.

H. Kämmerer (7) macht auf die Schädlichkeit einiger

(1) A. W. Hofmann, Entwicklung der chemischen Industrie **3**, 566. — (2) Dingl. pol. J. **222**, 330. — (3) Dingl. pol. J. **226**, 648. — (4) Dingl. pol. J. **226**, 106. — (5) Dingl. pol. J. **225**, 565. — (6) Dingl. pol. J. **224**, 188. — (7) Notisblatt des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln u. s. w. 1877.

Schwefelverbindungen in Cementen aufmerksam, namentlich des Gypses, scwefligsauren Calciums, Calciumsulfids, Eisensulfids und Eisendisulfids, von welchen Körpern das Calciumsulfid aufser durch Reduction des Gypses mittelst organischer Substanz auch durch Einwirkung des Schwefels der Kiese auf Gyps entsteht ($CaSO_4 + 2S = CaS + 2SO_2$). Schwefelsaures Calcium lockert durch seine Löslichkeit in Wasser allmählich den Cement und das Gleiche gilt vom Schwefelcalcium, nachdem es durch den Einfluſs des Sauerstoffs der Luft oder des im Wasser gelösten in schwefelsaures Salz übergegangen ist. In ähnlicher Weise können Einfach- und Zweifach-Schwefeleisen durch Ueberführung in schwefelsaures Salz schädlich wirken. Unschädliche, in Cementen möglicherweise vorkommende Schwefelverbindungen sind unterschwefligsaures und unterschwefelsaures Calcium, wegen ihrer sehr leichten Löslichkeit in Wasser, wodurch die Körper schon beim Anmachen des Cements entfernt werden.

P. Ebell (1) ist im Verlaufe Seiner Studien über die *Aufnahmefähigkeit* des geschmolzenen *Glases* für anderweite *chemische Verbindungen* zu folgenden Resultaten gekommen. Der Hautfeuille'sche Glassatz (2) vermag grofse Quantitäten von Kieselsäure in Form von Sand aufzunehmen und scheidet dieselben beim Erkalten theilweise ab in Tridymit ähnlichen Formen, wenn auf 135 Thl. Satz 160 Thl. Sand kommen. Er beobachtete zugleich, dafs diese kieselsäurereichen Gläser auffallend zähflüssig sind und nur sehr wenig zur Entglasung neigen. Bei Kalkzusatz schmilzt das Glas zu einer dünnflüssigen, kurzen Masse und erstarrt, wenn schnell abgekühlt, durchsichtig, wenn langsam, mit steinartigem Aussehen. Zusatz von phosphorsaurem Kalk hatte die Entstehung einer Schmelzmasse im Gefolge, die bei raschem Abkühlen zwar klar erstarrte, beim nochmaligen Erwärmen aber durch Ausscheidung mikroskopischer Partikelchen ein milchiges Aussehen annahm; die langsam im Tiegel erstarrte Schmelze zeigte gröfsere Ausscheidungen, von denen

(1) Dingl. pol. J. **225**, 70. — (2) JB. f. 1861, 905.

Ebell durch indirecte Analyse zeigte, dafs sie aus phosphorsaurem Kalk bestehen, der etwas weniger Kalk enthält, als dem zugesetzten dreibasischen Phosphat entspricht. Bei Herstellung des Kryolithglases aus 1 Thl. Kryolith und 2 Thl. Sand zeigte sich, dafs dasselbe milchig erstarrte (wahrscheinlich durch Abscheidung von Fluoraluminium), so lange nicht alles Fluor als Fluorsilicium aus der Schmelze ausgetreten war, wogegen, nachdem durch wiederholten Quarzzusatz das Fluor verflüchtigt worden, das resultirende Glas die Fähigkeit, unter Trübung zu erstarren, verloren hatte.

Ebell (1) bestätigt dann die von Pelouze (2) schon gemachte Beobachtung der Lösungsfähigkeit von Natriumsulfat in Glas, welches nach der gemachten Schwefelsäurebestimmung unter der Voraussetzung, dafs die Schwefelsäure an Natrium gebunden im Glas sich findet, 3,6 Proc. dieses Salzes aufzunehmen fähig ist. Er beobachtet ferner eine tiefrothe Färbung der Glasflüsse bei Zusatz von mehrfach-geschwefelten Alkalien. Eine braunrothe Färbung wird namentlich bei alkalischen (nicht bei kieselsäurereichen) Gläsern durch Eintragen von Schwefel in den geschmolzenen Glasflufs erzielt. Derselbe benutzt diefs Verhalten der alkalischen Gläser gegen Schwefel zum Nachweis freien Alkali's im Glase; denn bei einer bestimmten Grenze verhindert ein geringer Mehrgehalt des Glases an Kieselsäure den Eintritt der Färbung, so dafs durch dieses Mittel die alkalischen und sauren Gläser scharf zu scheiden sind. Dem neutralen Glas vindicirt Er auf Grund Seiner Versuche die Formel $2\,RO + 5\,SiO_2$.

C. Benrath (3) hebt in einigen gegen die Ebell'schen Untersuchungen gerichteten Bemerkungen unter Anderem hervor, dafs die von Ebell abgeleitete *Zusammensetzungsformel der Gläser* sich auf „neutrales", die von Ihm abgeleitete Formel dagegen sich auf „normales" Glas bezöge und zwar als tech-

(1) Dingl. pol. J. **225**, 168. — (2) JB. f. 1865, 802. — (3) Dingl. pol. J. **226**, 520.

nisches Hüttenproduct verstanden, nie aber habe Er prätendirt, eine rationelle Formel für das chemische Individuum Glas gegeben zu haben.

Bourrée (1) bespricht die bei der *Hartglasfabrikation* inne zu haltenden Arbeitsbedingungen. Ein zum Härten besonders geeignetes Glas liefert der von Baccarat empfohlene Satz aus 300 Sand, 100 Kali und Natron und 50 Mennige. Die erforderliche Anwärmetemperatur variirt mit der Form, Gröfse und Stärke der Gegenstände, die, wenn dickwandig, eine hohe Temperatur und auch ein entsprechend heifseres Kühlbad erfordern, dessen Temperatur variirt von 60° für Cylinder, Trinkgläser u. s. w., bis 120° für Karaffen und Schalen. Das zum Bad verwandte Oel oder Fett mufs vollkommen wasserfrei und möglichst rasch und gleichmäfsig mit dem zu kühlenden Gegenstand in Contact kommen. Die in gröfserer Zahl in ein gemeinsames Bad eingeführten Gegenstände verbleiben in demselben etwa 4 bis 5 Stunden lang, um dann nach stattgefundenem Abtropfen einer Reinigung mit heifser Aetznatronlösung unterzogen zu werden. Gewöhnliches Glas kühlt man in einem Gemisch von Oel und Fett zwischen 150 und 315°.

Sidot (2) unterwarf *pyrophosphorsauren Kalk* auf mehrere Stunden der dunkelen Rothglühhitze unter Umrühren der geschmolzenen Masse mit einem eisernen Spatel und erhielt dadurch ein vollkommen durchsichtiges *Glas*, welches durch sein äufseres Ansehen nach dem Erkalten von gewöhnlichem Glase sich nicht unterschied und ein dem Crownglas gleiches Lichtbrechungsvermögen (1,525) besafs. Seine Dichte ist 2,6; es läfst sich wie gewöhnliches Glas zu Prismen, Linsen u. s. w. verarbeiten und in den verschiedenen Formen schneiden und schleifen. Von metallischen Oxyden löst es nur Kobalt und Chrom; in der Kälte wird es nicht von Säuren angegriffen, wohl aber beim Erhitzen und so auch durch Potasche; es ist dagegen vollkommen widerstandsfähig gegen die Einwirkung von Flufs-

(1) Dingl. pol. J. **225**, 360. — (2) Compt. rend. **84**, 1501.

säure und eignet sich deshalb zu Brillengläsern für Arbeiter, welche der Wirkung solcher Dämpfe ausgesetzt sind, auch kann es zur Herstellung von Email verwandt werden.

C. Schulze (1) bespricht die in dem letzten Jahrzehnt über die Zusammensetzung des *Glases* gewonnenen Gesichtspunkte und deren Verwerthung in der Fabrikation.

V. de Luynes (2) hat an *Fensterglas aus der Zeit Ludwig XVI.* beobachtet, wie eine tiefgreifende mechanische und chemische Veränderung von der Oberfläche aus eintreten kann, selbst ohne dafs die Durchsichtigkeit des Glases gestört ist; wird aber solches Glas schwach erwärmt, so lösen sich auf beiden Seiten eine Menge kleiner Schuppen ab, die bei der chemischen Untersuchung sich erheblich kieselsäurereicher, als die im Inneren noch unveränderte Glasmasse zeigten. Derartig veränderte Gläser zeigen sich beim Schneiden hart und im polarisirten Licht doppelbrechend. In warmes Wasser eingetaucht dringt dasselbe bis zum Haftpunkt der einzelnen Schuppen ein und unterstützt den Fortgang der Veränderung.

Kayser (3) hat das *venetianische*, zu Perlen verarbeitete *Glas*, welches sich durch eine tief schwarze Farbe vor anderen Producten ähnlicher Art auszeichnet, der Analyse unterworfen und gefunden, dafs die Schwärzung der Masse auf einen sehr hohen, 11,39 Proc. betragenden Mangangehalt zurückzuführen ist, und in der That gelang es ihm, durch Zusammenschmelzung eines Gemisches von Sand und Schwefel mit 15 Proc. Mangandioxyd, ein dem venetianischen Glas durchaus ähnliches, selbst in dünnen Platten tiefschwarz gefärbtes Product zu erzeugen. Sehr dünne Fäden daraus erschienen dunkelviolett.

A. Wright (4) beschreibt ein Verfahren, um *Glas*platten und Glasgefäfse mit Hülfe eines elektrischen Stromes, der im luftverdünnten Raum von der positiven metallischen Elektrode aus-

(1) A. W. Hofmann, Entwicklung der chemischen Industrie 701. — (2) Compt. rend. **84**, 303. — (3) Instit. 1876, 279. — (4) Chem. News **36**, 170.

geht, mit den abgelösten Partikeln dieses Metalles *spiegelartig zu überziehen*.

E. Siegwart (1) beschreibt ein höchst ingeniöses Verfahren zur *Decoration von Glas* mit eingeschmolzenen Eisblumen. Man überzieht danach eine Glasscheibe mit dünner Gummiarabicumlösung, in welcher gefärbte oder weiſse Glasfarbe suspendirt enthalten und setzt sie der Kälte aus. Die zu Eisblumen frierende Wasserschicht ordnet die in ihr suspendirten Farbpartikel in entsprechenden Formen an, die sich erhalten, wenn man in wärmeren Räumen das Wasser von der Scheibe langsam verdunsten läſst; darauf folgt das Einbrennen in der Muffel. Mit einer schwach angesäuerten Fluorsalzlösung und Glycerin sollen sich ähnliche Decorationen auch auf kaltem Wege dauerhaft erzielen lassen.

E. Pratt (2) überzieht zur *Herstellung von Glasspiegeln* die betreffende Fläche zunächst mit einer Lösung von 1 Thl. Zinnchlorür in 100 Thl. destillirtem Wasser, dann mit einer Lösung von 2 Thl. Ammonoxalat, 4 Thl. Traubenzucker, 1 Thl. Kalk und 1 Thl. Cyankalium in 1000 Thl. Wasser und schlieſslich folgt der Ueberzug von Silbernitrat, Ammoniak und Weinsteinsäure.

Fremy und Clémandot (3) haben beobachtet, daſs gewisse *Glassorten* bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck unter der Einwirkung 15procentiger Salzsäure eine *irisirende* Oberfläche erhalten.

Zur Herstellung *irisirender Gläser* bringt man nach R. Simm (4) in den mit dichter Blechmuffel versehenen Brennofen des Porcellanmalers in dem Augenblick, wo die eingesetzten Gegenstände den erforderlichen Hitzegrad erreicht haben, durch eine in der Vorlagetafel befindliche Oeffnung eine Mischung aus 2 Thl. Baryumcarbonat, 1 Thl. Strontian und 4 Thl. Zinnsalz. Die hieraus sich entwickelnden Dämpfe bringen die irisirende

(1) Dingl. pol. J. **223**, 309. — (2) Dingl. pol. J. **226**, 645. — (3) Compt. rend. **84**, 209; Dingl. pol. J. **224**, 555. — (4) Dingl. pol. J. **224**, 112.

Oberfläche hervor, und zwar liefert Strontian roth, Baryt blau. P. Weifskopf bestätigt die Richtigkeit dieser Angaben, fügt aber hinzu, dafs man sofort nach Eintragen der Mischung das Mundfeuer mäfsigen resp. entfernen müsse, weil sonst ein matter weifser Anschlag entsteht. Er erwähnt ferner, dafs in den bedeutendsten österreichischen Glasfabriken auch geschliffene Gläser mit durch Gold erzielten irisirenden Ueberzügen versehen werden.

M. Hock (1) macht Mittheilung über Fabrikation von *Alabaster-*, *Milch-*, *Bein-*, *Kryolith- und Opalglas*, der wir Folgendes entnehmen. Zur Erzeugung dieser durchscheinenden Glasarten dienen Zusätze von Substanzen, die entweder überhaupt zu keinem klaren Glase verschmelzen, oder aber den Eintritt der Entglasung begünstigen; auch durch eine beim Ausarbeiten entsprechend niedrige Ofentemperatur kann die Entglasung hervorgerufen werden. Zur Erzeugung von Alabasterglas dient ein sehr kieselsäurereiches, kalk- und natronfreies Kaliglas, daher nur hochgradige Potasche verwandt werden kann. Die Wirkung etwa zugesetzten Kalkphosphats ist sehr zweifelhaft, ein Boraxzusatz erhöht den Glanz und die leichte Flüssigkeit des Glases. Durch Zusatz von etwas gepulvertem Talk (Federweifs) wird in Folge von Magnesiumsilicatbildung der Entglasungsprocefs gesichert. Es empfiehlt sich folgende bewährte Mischung zur Erzeugung von Alabasterglas : 100 Thl. Sand, 40 Thl. Potasche (95 Proc.), 5 Thl. Borax, 5 Thl. Federweifs. Bei heifs gehenden Regenerativgasöfen kann die Potasche auf 30 Thl. herabgesetzt werden. Durch Zusatz färbender Metalloxyde kann Türkis- und Chrysoprasglas erhalten werden. Zu ersterem nimmt man Kupferoxyd oder auch entwässerten Kupfervitriol, zu letzterem Uranoxyd und wenn ein grünlicher Stich erzielt werden soll noch etwas Kupferoxyd. Manganoxyd in Verbindung mit reinem Ceylongraphit führt zu einer schön grauvioletten Modefarbe.

(1) Dingl. pol. J. **224**, 623.

Zur Erzeugung von Milch- oder Beinglas, ein trübes, zur Opalescenz neigendes Glas, welches die unangenehme Eigenschaft besitzt, die umschlossene Flamme in rothen Umrissen durchscheinen zu lassen, empfehlen sich folgende Gemenge:

a)	100 Thl.	Sand	b)	100 Thl.	Sand
	30 „	Knochenasche		35 „	Potasche
	30 „	Potasche		30 „	gebrannten Baker Guano
	5 „	Borax		3 „	Kalisalpeter
	5 „	Mennige.		3 „	Zinnoxyd.

Vollkommener und zweckentsprechender erweist sich das seit einigen Jahren in dem Handel vorkommende weiſse, opake Kryolithglas, ein Imitationsproduct des belgischen und französischen Opalglases. Es ist die Wirkung des Kryoliths auf die durch seinen Thonerdegehalt erzeugte feinkörnige Entglasung der Schmelze zurückzuführen, doch erschwert er zugleich in Folge der Einwirkung des Fluors auf Hafen- und Ofenwände in hohem Grade den Schmelzproceſs. Nicht selten wird die fertige Waare durch das bei der Arbeit wiederholt nothwendig werdende Erwärmen und Abkühlen rauh und treten bei bleihaltigen Glassätzen auch häufig dunkle Flecken auf, die nur unsicher wieder im Kühlofen zu entfernen sind. Auch zur Färbung ist das Kryolithglas nicht geeignet. Folgendes Gemenge ist zur Herstellung desselben zu empfehlen: 100 Thl. Sand, 20 Thl. Kryolith, 12 Thl. Soda, 4 Thl. Natronsalpeter und 2 Thl. Zink- oder Bleioxyd. Zur Herstellung des bei weitem vorzüglicheren französischen Opalglases empfiehlt Hock auf Grund folgender von Ihm ausgeführten Analyse desselben, 63,7 Kieselsäure, 16,5 Bleioxyd, 0,3 Eisenoxyd, 16,8 Thonerde und 2,3 Kali, 100 Thl. eisenfreien gepochten Feldspath mit 22 Thl. Mennige zusammenzuschmelzen. Man erhält in kurzer Zeit eine vollkommen homogene leichtflüssige Masse, die keinen Zersetzungen unterworfen ist und leicht sich verarbeiten läſst. Das Glas nimmt durch färbende Metalloxyde satte Farbentöne an und besitzen die daraus gearbeiteten Gegenstände alle Eigenschaften des französischen Products.

Die in neuerer Zeit in den Berliner Ofenfabriken zur Verwendung kommende *Glasurmasse* (1) stellt man für weifse Massen dar aus 6 bis 8 Thl. Zinn auf 20 Thl. Blei, für sogenannte halbweifse aus 3 bis $3^1/_2$ Thl. Zinn auf 20 Thl. Blei und für ordinäre aus $1^1/_2$ bis 2 Thl. Zinn auf 20 Thl. Blei. Zum Zweck der Oxydation dieser Legirungen resp. zum Aeschern wird in der Thonindustriezeitung vom December 1876 eine Chamottemuffel beschrieben und empfohlen, die derart eingemauert ist, dafs die oxydirende Flamme zunächst die Muffel umspült, um dann erst über die stets von aufsen mit einer Eisenkrücke frei gehaltene Metallfläche nach der Esse hin abzuziehen. Diese sonst sehr lästige und langwierige Operation vollzieht sich in diesem Apparat ziemlich rasch, denn es lassen sich in derselben in 24 Stunden 150 kg der Legirung in Asche umwandeln.

F. Primke (2) untersuchte eine durch ihr ungewöhnliches elektrisches *Isolationsvermögen* ausgezeichnete *Glasprobe* der Glocke eines Thomson'schen Quadrantenelektrometers und fand dieselbe wie folgt zusammengesetzt :

SiO_2	58,77
K_2O	9,28
Na_2O	3,77
PbO	28,18,

wobei von den geringen Verunreinigungen abgesehen ist. Primke empfiehlt dann folgende Vorschrift zur Anfertigung solchen Glases :

Bergkrystall	10000
Mit Alkohol gereinigtes Kalihydrat	1880
Reines Natronhydrat	880
Reine Mennige	4840
Arsenige Säure	18.

(1) Dingl. pol. J. **222**, 288. — (2) Dingl. pol. J. **225**, 174.

Agriculturchemie, Dünger, Desinfection.

A. Orth (1) bespricht in einer Abhandlung die *naturwissenschaftlichen Grundlagen der Bodenkunde.*

A. Hight (2) ermittelt den *Nahrungswerth eines Bodens* für bestimmte Pflanzen durch Züchtung derselben in wässerigen Auszügen des zu untersuchenden Bodens und vergleicht das Züchtungsresultat mit dem in einer sogenannten Normallösung erzielten, die nach der Vorschrift Johnston's (How Crops Grow, p. 155) gewonnen werden.

Eichhorn (3) hat beobachtet, daſs *humusreiche Erden*, welche freie Humussäure enthalten, aus den Lösungen neutraler Salze Säure frei machen und auch den dreibasischen phosphorsauren Kalk zerlegen derart, daſs hauptsächlich löslicher saurer phosphorsaurer Kalk entsteht. Ein Zusatz von neutralen Salzen der Alkalien, besonders schwefelsaurem Kalium, begünstigt die Zersetzung. Hochgradige Superphosphate werden durch Einwirkung von Humuserden auf phosphorsauren Kalk im günstigsten Falle nicht erzeugt werden können, doch giebt es humusreiche Erden, wie einige Torfarten bei Lingen, die Haideerde von Georgenthal und von Genthin, welche 1 bis 2 Proc. ihres Gewichts an Phosphorsäure löslich machen können und daher für die Aufschlieſsung von Phosphoriten von Bedeutung sind. Zusatz von Mist, Jauche und ähnlichen Stoffen, welche kohlensaures Ammoniak entwickeln, sowie mergeliche Erden wirken, weil sie freie Humussäure neutralisiren, nachtheilig bei der Aufschlieſsung.

A. Pagel (4) zeigt durch Versuche, daſs *Humussubstanz* zwar *Sauerstoff*, aber keinen *Stickstoff zu absorbiren* vermag.

H. Gilbert (5) erörtert in einer Reihe von Abhandlungen in eingehender Weise die verschiedenen *Quellen des Stickstoffs für die Vegetation* im Allgemeinen und die *Landwirthschaft* im Besonderen.

(1) Landw. Vers.-Stat. **20**, 63. — (2) Chem. Soc. J. 1877, **1**, 156. — (3) Landwirthschaftl. Jahrbücher **6**, 957. — (4) Dingl. pol. J. **225**, 303. — (5) Sill. Am. J. [3] **13**, 20, 99, 181.

Nach Senft (1) entstehen aus *Pflanzensubstanzen*, die unter vollem Luftzutritt sich *zersetzen*, zunächst *ulminsaure*, dann die höher oxydirten *huminsauren* Salze (beide oxydiren sich weiter zu Carbonaten). Bei gehemmtem Luftzutritt, auf dem Grund von Mooren, entstehen *geïnsaure* Salze, das *quell-* und *torfsaure* Ammoniak. Beide Salzgruppen, der humus- und geïnsauren, vermögen Mineralien zu lösen und scheiden sich, wie namentlich das quellsaure Ammoniak, nach ihrer Oxydation zu Carbonaten unverändert wieder ab. Stammt die Torfbrühe dagegen von gerbstoffhaltigen Pflanzen, z. B. von Haide ab, so wirkt sie lösend und zugleich reducirend.

C. Schulze (2) fand in der *Bodenluft* von einem Hofe zu Nordhausen 8,8 bis 11,1 Volumtheil Kohlensäure auf 10000 Volumtheile Luft. Dieselbe Luftmenge eines Clubzimmers enthielt 37, die eines Schulzimmers 14,4 bis 35,6 Volumtheile Kohlensäure; Er meint deshalb, die von Pettenkofer (3) als zulässig bezeichnete äufserste Grenze von 10 Volumtheilen Kohlensäure sei zu niedrig. Reine Luft enthält bekanntlich nur 3,34 Thl. Kohlensäure.

Iwanoff (4) hat beobachtet, dafs ein von Ihm untersuchter *Boden* der Einwirkung von *Chlorlithiumlösung* ausgesetzt 17,35 bis 21,02 Proc. Lithium absorbirte, an dessen Stelle eine beinahe äquivalente Menge von Calcium-, Magnesium- und Natriumchlorid mit Spuren von Chlorkalium in Lösung ging; unter gleichen Versuchsbedingungen wurden von derselben Erde 30,91 Proc. Chlorkalium und nur 16,16 Proc. Chlornatrium absorbirt.

H. Storer (5) bespricht in längerer Abhandlung den Einflufs der *kalium-, phosphorsäurehaltigen Gesteine* und Verwitterungsproducte, unter besonderer Berücksichtigung ihres geologischen Charakters, auf die *Fruchtbarkeit* einer Landschaft, in der sie sich finden, unter gleichzeitiger Mittheilung einer gröfseren

(1) Dingl. pol. J. [illegible], 648. — (2) Dingl. pol. J. [illegible], 223. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 218. — (4) Chem. Centr. 1877, 408. — (5) Bulletin of the Bussey institution 1877, 7.

Anzahl von ihm analysirter, in der Nachbarschaft von Boston sich findender Felsarten.

Corenwinder und Contamine (1) haben beobachtet, daſs die Ertragsfähigkeit der verschiedenen Bodenarten für *Zuckerrüben*, je nach ihrer physikalischen Beschaffenheit und ihrem Gehalt an löslichen Phosphaten, durch Zusatz von *phosphorsäurehaltigem Dünger* unter Umständen sehr bedeutend zu steigern ist.

Die Milchzeitung (2) macht auf die Gefahren der *Fütterung mit Branntweinschlempe* aufmerkam, die, wenn die Maische nicht vollkommen abgetrieben ist, rasche und in der Regel tödlich verlaufende Vergiftungen der betr. Thiere im Gefolge hat.

E. Wildt (3) macht Mittheilungen über die mit animalischen Proteïnsubstanzen bei Herbivoren erzielten *Fütterungsversuche*, woraus hervorgeht, daſs das *Fleischmehl* vom Schafe in demselben Maſse, das *Blutmehl* in wenig geringerem Grade verdaut wird, als vom Schwein.

J. B. Lawes (4) hat durch *Fütterungsversuche* einer gröſseren Anzahl von Kühen, Schafen und Schweinen gezeigt, daſs es für die Milchproduction und für die Vermehrung des Lebendgewichts vortheilhafter ist, ein gegebenes Gewicht *Gerste* als solche zu verfüttern, statt in der Form von Malz.

J. König (5) zeigt in einer Abhandlung über *Kraftfuttermittel*, daſs die Abfallproducte landwirthschaftlich-technischer Fabriken für Fütterungszwecke preiswürdiger als die Naturproducte sind, insofern letztere als Nahrungsmittel der Menschen in relativ höherem Verkaufswerth stehen.

H. Hänlein (6) hat das spec. Gew. verschiedener Samenarten sehr genau mit dem Pyknometer unter Benutzung von Benzin bestimmt und die anhaftenden Luftblasen lediglich durch Schütteln entfernt. Bezüglich der gewonnenen Resultate möge auf die Abhandlung selbst verwiesen sein.

(1) Compt. rend. **85**, 501. — (2) Dingl. pol. J. **[illegible]**, 649. — (3) Landw. Vers.-Stat. **20**, 21. — (4) Dingl. pol. J. **225**, 405. — (5) Dingl. pol. J. **225**, 519. — (6) Landw. Vers.-Stat. **20**, 171.

Pagel und Märcker (1) haben durch Analysen von frischen und erfrorenen *Kohlpflanzen* festgestellt, dafs ein grofser Theil der *Stärke* beim Erfrieren in *Zucker* sich umwandelt, so dafs beispielsweise der ursprüngliche Zuckergehalt des Saftes von 1,41 Proc. durch den Frost auf 4,17 stieg; zugleich wurde beobachtet, dafs den erfrorenen Pflanzen 68,7 Proc. Saft durch Pressen leicht zu entziehen waren, wogegen die frischen unter denselben Umständen nur 7,1 Proc. abgaben; im Allgemeinen aber bleibt die chemische Zusammensetzung der Pflanze nahezu ungeändert und ist deren Nahrungswerth durch den Frost nicht beeinträchtigt.

H. Trumbell und Asa Gray (2) bringen Beiträge zur Geschichte von *Helianthus tuberosus*, der sogenannten *Jerusalem-Artischoke*.

Nach F. Haberlandt (3) hat man im Versuchsgarten des landwirthschaftlichen Laboratoriums zu Wien erfolgreiche Versuche zum *Anbau der rauhhaarigen Sojabohne* gemacht, doch ist, um den Erfolg zu sichern, auf frühreifende Sorten zu achten. Es scheint diese Pflanze für Mitteleuropa in der Folge gröfsere Bedeutung gewinnen und vielleicht selbst mit der Kartoffel und Maispflanze in Concurrenz treten zu können; sie lohnt den Anbau durch hohe Fruchtbarkeit, Massenproduction an Stengeln, Blättern und Saamen, die an Werth unsere meisten Getreidearten und Hülsenfrüchte namhaft übertreffen.

A. Marke (4) veröffentlichte die Resultate Seiner Untersuchungen über Stärkegehalt, Trockensubstanz und spec. Gewicht von 46 *Kartoffel*sorten. Das spec. Gewicht schwankt zwischen 1,108 und 1,120, die Trockensubstanz zwischen 28,36 und 31,36 und die Stärke zwischen 20,61 und 23,52 Proc.

Hannay (5) hat die Beobachtung gemacht, dafs ein mit *Kohlengrufs bedeckter Boden* in 5 cm Tiefe um ungefähr 1°, in 20 cm Tiefe um 0,6° wärmer als derselbe nicht mit Kohle be-

(1) Dingl. pol. J. **225**, 306. — (2) Sill. Am. J. [3] **13**, 347. — (3) Landw. Vers.-Stat. **20**, 247. — (4) Dingl. pol. J. **225**, 517. — (5) Dingl. pol. J. **226**, 543.

deckte Boden ist. In dem ersteren Boden gezüchtete Kartoffeln enthielten 22,5 Proc. relativ grofskörnige Stärke, wogegen *Kartoffeln* aus dem zweiten Boden nur 17,5 Proc. kleinkörnigerer Stärke zeigten; die Mengenverhältnisse der anorganischen Stoffe wurden in beiden Sorten gleich gefunden.

H. Hoffmann (1) hat beobachtet, dafs die Absonderung von *Honigthau auf Blättern* auch ohne Anwesenheit von Aphiden und anderen Insecten stattfinden kann.

A. Petermann (2) scheidet auf Grund Seiner Untersuchungen den zur Zeit in Belgien eingeführten *Peruguano* in solchen von ziemlich trockener Beschaffenheit und hellgelber Farbe mit 6,5 bis 9 Proc. Stickstoff und solchen, der weniger pulverig und etwas dunkler, mit 2,5 bis 4 Proc. Stickstoff. Neben diesen kommen noch ihre Gemische im Handel vor. Er schliefst aus den mitgetheilten Analysen, dafs der Kali- und Phosphorsäuregehalt des gegenwärtigen Guanos gestiegen, der Stickstoffgehalt dagegen gesunken sei.

Die *Pacific Guano Company* (3) stellt gegenwärtig, da die ursprüngliche *Guano*quelle, die Südseeinseln, erschöpft sind, mit Hülfe eines in Südcarolina in grofsen Mengen vorkommenden phosphorsauren Kalks einen künstlichen Guano her; das Phosphat wird zu dem Zweck fein gemahlen und mit den Cadavern der an der Küste von Massachusetts in grofsen Mengen gefangenen Menhadenfische (eine Art Hering) gemengt. Man stellt von diesem künstlichen Guano gegen 35000 Tonnen jährlich her. Die Zusammensetzung des angewandten Phosphats ist folgende : Feuchtigkeit 5,22, Kalk 37,62, Flufsspath 3,05, Thonerde 2,93, Phosphorsäure 30,99, Kohlensäure 20,19 Proc.

Märker (4) hat durch Versuche gezeigt, dafs das *Abflufswasser* aus *Kartoffelstärkefabriken* die vortheilhafteste Verwendung zur Berieselung von Wiesenflächen fände, da hierdurch nicht nur eine Erhöhung im Ertrag, sondern auch eine wesent-

(1) Landw. Vers.-Stat. **20**, 61. — (2) Dingl. pol. J. **225**, 615. — (3) Dingl. pol. J. **222**, 647. — (4) Dingl. pol. J. **225**, 394.

liche Verbesserung in der Zusammensetzung des Heues erzielt würde.

Scott (1) desodorisirt die als Dünger zu verwendenden *Excremente* mit Kohlenrufs.

Ueber den Düngerwerth des verkohlten Leders hat Storer (2) Versuche angestellt und berichtet darüber.

In einer zweiten Abhandlung behandelt Storer (3) den *Düngerwerth der Farbholzabfälle und der Gerberlohe*, unter Mittheilung der bezüglich ihrer Zusammensetzung von Ihm und Anderen ermittelten analytischen Resultate. Daran schliefst sich (4), gleichfalls von Storer, eine Untersuchung des *Buchweizenstrohs*. Storer (5) berichtet ferner über die beim *Buchweizen* erzielten Erfolge durch dessen *Bewässerung mit alkalischen Torfauszügen*.

C. Frankland (6) hält auf Grund Seiner Untersuchungen über das Entweichen von *Ansteckungsstoffen aus den Kloaken* für unumgänglich erforderlich, Abfallstoffe noch bevor sie in Fäulnifs übergehen können aus der Nähe menschlicher Wohnungen zu entfernen. Erst bei der beginnenden Fäulnifs werden durch die dabei entweichenden Gase mechanisch fortgerissene Flüssigkeitstheilchen der Luft als Ansteckungsstoffe zugeführt.

W. Thomson (7) hat beobachtet, dafs *organische Abfälle* mit *Thierkohle* gemengt einen raschen *Oxydationsprocefs* unter Bildung von Kohlensäure, Wasser und Ammoniak eingehen, so dafs ein durch eine derartige Masse gehendes Wasser zwar diese Substanzen in grofser Menge, merkwürdigerweise aber keine Nitrate, Nitrite oder eiweifsartige Substanzen, namentlich auch keine mikroskopischen Organismen aufnimmt.

Smith (8) macht im Anschlufs hieran die Mittheilung, dafs bei einem Gemenge von *Schlachthausabfällen* und *Tangenkohle* nach mehrmonatlichem Liegen zwar keine putriden Gase, aber

(1) Dingl. pol. J. [illegible], 328. — (2) Bulletin of the Bussey institution 1877, 58. — (3) Bulletin of the Bussey institution 1877, 26. — (4) Daselbst, 51. — (5) Daselbst, 72. — (6) Lond. R. Soc. Proc. [illegible], 542; Dingl. pol. J. [illegible], 109. — (7) Chem. News [illegible], 101, 125. — (8) Chem. News [illegible], 114.

beim Umschaufeln der Masse einen intensiven, fast unerträglichen *Ammoniak*geruch entwickelten. Die Temperatur im Innern des Haufens hatte sich bis auf 130° (F. ?) gesteigert. Er beabsichtigt den Versuch, um des Ammoniaks nicht verlustig zu gehen, mit sauer gemachter Kohle und unter Bedingungen, welche eine Steigerung der Temperatur verhindern, zu wiederholen.

Dünkelberg und Burkli (1) berichten über die von der vierten Versammlung des deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege in Düsseldorf 1876 angenommenen Thesen, betreffend die *Beseitigung und Ausnutzung der städtischen Canalwasser.*

Th. Kingzett (2) hat beobachtet, dafs die durch *Oxydation aus Terpentinöl* bei Anwesenheit von Wasser und Luft entstehenden Producte Camphersäure und Wasserstoffsuperoxyd (3), die in dem Wasser gelöst bleiben, diesem eine stark *antiseptische und desinficirende Wirkung* verleihen. Er hat die für Darstellung dieser Lösung günstigsten Oxydationsbedingungen ausgemittelt und läfst sie unter dem Namen *„Sanitas“* in dem Handel verbreiten; sie soll der nur antiseptisch wirkenden Salicylsäure (4) und Carbolsäure gegenüber wesentliche Vortheile bieten. Er glaubt mit Rücksicht auf die Wirkung dieser durch atmosphärische Oxydation aus den Terpenen entstehenden Producte den Schutz, welchen die Luft von Nadelholzwäldern gegen Fieberkrankheiten gewähren soll, erklären zu können. Er theilt noch die Ergebnisse besonderer Versuche über die stark antiseptische Wirkung der Camphersäure und des Wasserstoffsuperoxyds mit.

G. Leube (5) hat beobachtet, dafs sehr verdünnte Schwefelsäure, von Ihm *Kreosozon* genannt, auf animalische Substanzen eine aufserordentlich conservirende Wirkung äufsert; es genügt bereits deren Eintauchen in Wasser, dem höchstens 3 bis 4 Proc. Schwefelsäure zugefügt sind, in manchen Fällen selbst, wie für

(1) Dingl. pol. J. 226, 214. — (2) Monit. scientif. [3] 7, 715. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 408 und f. 1875, 1118. — (4) JB. f. 1875, 898. — (5) Württemb. Jahresh. 33, 51.

efsbares Fleisch, ist schon eine einprocentige Schwefelsäurelösung hinreichend, dessen Conservirung nach erfolgter Trocknung in einem mäfsig erwärmten Zimmer auf längere Zeit hin zu bewirken. Würste können schon durch Bepinseln mit verdünnter Schwefelsäure geschützt werden und auf der Fleischseite damit bestrichene Häute verfallen nicht der oberflächlichen Fäulnifs. Holz mit 3- bis 4procentiger Schwefelsäure getränkt und getrocknet zeigt sich sehr schwer verbrennlich. Dem entsprechend empfiehlt sich diefs Mittel zur Reinigung von Utensilien und Tischen in Schlächtereien und Fischläden. Auch gegen Klauen- und Maulseuche, eiternde Wunden und selbst gegen Ungeziefer aller Art glaubt Leube das Kreosozon empfehlen zu können.

Baierlacher (1) kommt durch eine längere Versuchsreihe über die *Desinfectionskraft der schwefligen Säure* zu folgenden Resultaten : 1) am stärksten wirkt sie auf Hefe ein, ihr zunächst steht die Salicylsäure; 2) sie verhütet die Schimmelbildung, in dieser Wirkung steht ihr am nächsten das Phenol; 3) die Wirkung des Emulsins und der Synaptase wird durch schweflige Säure verzögert, durch grofse Mengen derselben ganz aufgehoben; 4) auch der Fäulnifsprocefs wird durch schweflige Säure verzögert. Zur Desinfection der Luft in geschlossenen Räumen empfiehlt sich deshalb das Verbrennen von Schwefel.

C. O. Cech (2) hat gefunden, dafs hinreichende Ausfütterung der *Bienen* mit *salicylsäure*haltigem Syrup (1/2 kg Fruchtzucker oder Honig, 1/2 kg Rübenzucker, 1 l Wasser und 10 ccm einer zehnprocentigen alkoholischen Salicylsäurelösung) dieselben von der Brutpest genesen macht, wenn man aufserdem die Bienenkörbe, den Honig, die Pollenvorräthe sowie die leeren Waben mit einer Mischung von 500 g Wasser und 30 ccm einer zehnprocentigen alkoholischen Salicylsäurelösung desinficirt und die Bienen wie die Brut mit einer verdünnten Salicylsäure-

(1) Dingl. pol. J. 224, 458. — (2) Preisschrift, Heidelberg, Winter.

lösung bestäubt (für die Bienen 22 ccm erwähnter Lösung auf 500 g, für die Brut 14 ccm Lösung auf 500 g Wasser).

Zur Herstellung eines stark *carbolsäurehaltigen Lister'schen Verbandes* verwendet A. Poehl (1) ein entfettetes Baumwollgewebe, welches Er in einem kupfernen, hermetisch zu verschliefsenden, mit Sicherheitsventil versehenen Kessel mit 3,5 bis 4 g pro 1 qm einer Mischung von 100 Thl. krystallisirter Carbolsäure und 5 Thl. 95 grädigen Alkohols auf 120 bis 130° erhitzt.

Garcin (2) empfiehlt die bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Holz, Papier u. s. w. entstehenden kohligen Massen zur *Desinfection* von Weinfässern und in ähnlicher Weise behandelte Korke sollen vortreffliche Filter abgeben.

A. Müntz (3) beobachtete, dafs während gewöhnlicher *Schimmelpilz*, Penicillium glaucum, lebend *Tannin* in *Gallussäure* und Glycose zerlegt, das todte Mycelium desselben aus wässeriger Lösung 60 Proc. Tannin aufnimmt und dadurch gegerbt wird. Höhere Pilze (Agaricus, Boletus) nehmen bis 86 Proc. Tannin auf und werden dadurch lederartig. Auch andere Pflanzenarten nehmen Tannin auf und zwar um so mehr, je reicher sie an Stickstoff sind.

Thausing (4) bespricht die *Mittel zur Bekämpfung* des in Gähr-, Lager- und Malzkeltern so äufserst lästigen *Schimmelpilzes*. Es sollen vor allem die den trockenen Gerstenkörnern schon anhaftenden Sporen durch Waschen entfernt, nur reines Weichwasser angewendet und das Weichlocal rein gehalten werden. Die Keller sind gut zu ventiliren und ist ihre Temperatur möglichst niedrig zu halten; endlich sollen Wände, Gewölbe und Fufsböden öfter mit Kalkmilch überstrichen und zuweilen der Einwirkung schwefliger Säure ausgesetzt werden. *Salicylsäure* soll sich als Mittel gegen Schimmel nicht bewährt haben.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 16, 545. — (2) Compt. rend. 85, 1118. — (3) Compt. rend. 84, 955. — (4) Dingl. pol. J. 222, 81.

A. Mares (1) bespricht in längerer Abhandlung die Verwendungsweise der *Sulfocarbonate* und des *Schwefelkohlenstoffs* in *Weinbergen* (2).

J. Maistre (3) hat gefunden, dafs sich die *Phylloxera* unter Anwendung von Sulfocarbonat (4) und sehr viel Wasser mit Erfolg bekämpfen läfst. Er hat zu diesem Zweck Seine Weinberge mit Dämmen umzogen, um das Regenwasser zu zwingen, in den Boden einzudringen; zugleich wird das Wegwaschen des Bodens dadurch vermieden und kann derselbe vom October ab bearbeitet werden.

De Georges (5) berichtet über eine im Jahr 1875 zu Luden in Gegenwart von Dumas vorgenommene Behandlung der von der *Phylloxera* befallenen *Weinberge* mit Kaliumsulfocarbonat (6), die im Gefolge hatte, dafs eine befriedigende Ernte erzielt wurde und die betreffenden Weinberge sich zur Zeit im besten Zustande befinden.

Weigelt (7) zieht aus Seinen Analysen *amerikanischer und deutscher Reben* den Schlufs, dafs die gegen die Verwüstungen der Phylloxera widerstandsfähigen amerikanischen Reben in Folge ihres Kalireichthums im Holz und Saft dem Insect die für seine Ernährung und Gedeihen erforderlichen günstigen Bedingungen nicht bieten.

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle.

C. Dieterich (8) fand eine *Butter*, die beim Stehen rothe Flecken bekam und einen sehr unangenehmen Geruch entwickelte, bestehend zum gröfsten Theil aus frischem unausgelassenem Rinderfett, welches man, sowie es dem geschlachteten

(1) Compt. rend. 84, 1440. — (2) Vgl. JB. f. 1875, 1112 und f. 1876, 1180. — (3) Compt. rend. 84, 117. — (4) Vgl. JB. f. 1875, 1112. — (5) Compt. rend. 84, 1368. — (6) Vgl. JB. f. 1875, 1112. — (7) Dingl. pol. J. 225, 408. — (8) Dingl. pol. J. 225, 647.

Rinde entnommen war, in der Fleischhackmaschine unter Zusatz von Wasser, Butterfarbe und Salz verarbeitet hatte.

M. Kretzschmar (1) hat durch Anwendung des Hehner'schen Verfahrens (2) zur Untersuchung natürlicher und künstlicher *Butter* gefunden, daſs erstere durchgängig 89,20 bis 89,57 Proc. in Wasser unlösliche Fettsäure enthält, wogegen letztere 95,1 bis 95,5 Proc. solcher Säuren zeigte. Daher die Methode zur Unterscheidung ächter von gefälschter Butter durchaus sicher ist.

R. Godeffroy (3) bringt einen Artikel über *Kunstbutter*.

Ueber *Butterverfälschung* bringt unsere Quelle (4) folgende Notizen. Die der Butter zugesetzten Farbstoffe der Möhre, rothen Rübe, des Orleans, des Safrans und der Curcuma lassen sich durch Behandeln der Butter mit starkem Alkohol finden. Der Salzgehalt der Butter, der nur 2 Proc. betragen soll, schwankt nach Schacht thatsächlich von 0,6 bis 12 Proc. Derselbe fand in den besten Berliner Buttersorten 1,25 bis 9 Proc. Wasser, in den geringeren selbst 37,5 Proc. Moser fand 15 bis 20 Proc. Als fremde Zusätze wurden gefunden Kreide, Gyps, Zinkoxyd, Stärkemehl und Schwerspath, alle leicht nachzuweisen in Folge ihrer Unlöslichkeit in Aether.

Um den *Knochen* das sie durchsetzende *Fett möglichst vollständig zu entziehen*, behandelt Symon (5) dieselben mit gespanntem Dampf, dessen Spannung Er nach einiger Zeit plötzlich aufhebt, wodurch die betreffenden Substanzen aus dem Innern der Knochen hervorgerissen werden.

Von der in Fray-Bentos bestehenden Gesellschaft zur Fabrikation des Liebig'schen Fleischextracts wird neuerdings als Nebenproduct der Fleischrückstände auch *Albumin* in den Handel gebracht, welches nach der von Petermann und König (6) ermittelten Zusammensetzung als werthvolles Futtermittel so-

(1) Ber. 1877, 2091. — (2) JB. f. 1874, 1050. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 16, 356. — (4) Arch. Pharm. [3] 10, 339 u. 554; Dingl. pol. J. 225, 212. — (5) Dingl. pol. J. 225, 209. — (6) Dingl. pol. J. 225, 110.

wohl, wie auch als vorzüglicher Dünger verwendet werden kann.

D'Amélio (1) erzielt die *Conservirung von Fischen*, mögen sie roh oder gekocht sein, durch Eintauchen derselben in eine concentrirte wässerige Lösung von Citronensäure während drei Stunden und nachheriges Trocknen, entweder bei schwach erhöhter Temperatur, oder an freier Luft. So präparirtes Fischfleisch nimmt nach längerer Zeit fast die Härte von Holz an, wird durch mehrtägige Behandlung mit Wasser jedoch bei gewöhnlicher Temperatur wieder weich. Er glaubt eine noch vollkommenere Conservirung selbst mit Erhaltung der Farbe und der Augen der Fische erreichen zu können. Durch mehrtägige Behandlung derselben mit einer Lösung aus gleichen Theilen Wasserglas und Glycerin, durch nachheriges Waschen mit Wasser und darauffolgendes langsames Trocknen wird der Procefs beendet.

G. Jüdell (2) bringt eine vollständige Zusammenstellung der von 1784 bis jetzt bekannt gewordenen Verfahrungsarten zur *Conservirung des Fleisches* (3).

Scharpless (4) beobachtete, dafs die *Milch*, welche verschiedenen Zitzen derselben Kuh entnommen war, wesentlich verschiedene Zusammensetzung zeigte.

Nach W. Fleischmann (5) liefern 100 kg *Milch* auf Grund der bei 24stündiger Aufrahmung und bei Anwendung des Eisverfahrens gemachten Erfahrungen :

kg		kg	
20,00	Rahm	3,56	Butter
		16,30	Buttermilch
		0,14	Verlust;
79,70	magere Milch, woraus	7,93	Käse
		71,45	Molken
		0,32	Verlust
0,30	Verlust	0,30	Verlust
100.		100.	

(1) Compt. rend. 85, 581. — (2) Dingl. pol. J. 223, 78. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 958, 1182; f. 1875, 1114; f. 1874, 1158. — (4) Dingl. pol. J. 224, 655. — (5) Dingl. pol. J. 224, 461.

Die procentische Zusammensetzung der Milch, ihrer Producte und Nebenproducte im frischen Zustand ist im Durchschnitt folgende :

	Wasser	Fett	Käsestoff	Eiweifs	Milch-zucker	Asche-salze
Ganze Milch	87,60	3,98	3,02	0,40	4,30	0,70
Rahm	77,30	15,45	3,20	0,20	3,15	0,70
Magere Milch	90,34	1,00	2,87	0,45	4,63	0,71
Butter	14,89	82,02	1,97	0,28	0,28	0,56
Buttermilch	91,00	0,80	3,50	0,20	3,80	0,70
Käse	59,30	6,48	24,22	3,53	5,01	1,51
Molken	94,00	0,35	0,40	0,40	4,55	0,60.

Die Vertheilung der einzelnen Milchbestandtheile auf die Milchproducte ergiebt folgende Zusammenstellung :

	Wasser	Fett	Käsestoff	Eiweifs	Milch-zucker	Asche-salze
die Butter	2	73	6	4	1	5 Proc.
die Buttermilch	17	7	20	8	14	17 „
den Käse	5	14	64	70	10	17 „
die Molken	76	6	10	18	75	61 „

Nach Soxhlet (1) hält sich *Milch in Eiswasser* 14 Tage lang süfs und unverändert, nimmt aber allmählich einen ranzigen Geschmack an und wird nach 28 Tagen beim Kochen in Folge der durch Oxydation des Milchfettes gebildeten Säuren gerinnbar, nach 34 Tagen gerann sie selbst im Eiswasser.

W. Iles (2) glaubt das *Sauerwerden der Milch* beim Gewitter auf Grund Seiner Versuche auf die Wirkung von Ozon zurückführen zu dürfen.

Truchot (3) ermittelte die Zusammensetzung der *Milch verschiedener Rindviehracen*.

A. Leslerc (4) untersuchte die *Milch* von Kühen, die mit Runkelrübenblättern gefüttert waren. Seine Resultate zeigen, dafs das mit dem Lactodensimeter ermittelte spec. Gewicht der

(1) Dingl. pol. J. **222**, 329. — (2) Chem. News **36**, 237. — (3) Dingl. pol. J. **225**, 517. — (4) Dingl. pol. J. **225**, 518.

Milch keinen Schlufs auf den Gehalt derselben an werthbestimmenden Bestandtheilen zuläfst.

Nach P. Vieth (1) ist das mittlere spec. Gew. der Milch zu 1,031 anzunehmen, wogegen der Fettgehalt, abhängig von Fütterungs- und Milchungsperiode, schwankt von 2,8 bis 4,5 Proc. Die Butter enthält etwa 85 Proc. reines Fett, die Buttermilch 0,5 Proc., sodafs 100 kg Milch, durchschnittlich 3,19 bis 3,55 kg Butter liefern.

J. Bowrey (2) hat die *Milch* von gewöhnlichen Jamaika Kühen und Ziegen *analysirt* und theilt die gewonnenen Resultate mit. Der Gesammtgehalt an festen Substanzen der Milch der Kühe schwankte zwischen 12 und 14 Proc., bei den Ziegen zwischen 17 und 18 Proc. Der Fettgehalt der Kuhmilch erreichte im Durchschnitt 3 Proc., der der Ziegenmilch 8 Proc.

E. Bouchut (3) versucht, über den *Fettgehalt der Frauenmilch* durch Zählung der Fettkügelchen unter dem Mikroskop ein Urtheil zu gewinnen.

F. Kathreiner (4) erinnert an die Nachtheile, welche die *Winter*temperatur auf den *Gerbprocefs* zu äufsern vermag.

H. Proctor (5) unterzieht die verschiedenen Operationen der *Gerbereien* vom wissenschaftlichen Gesichtspunkt aus einer kritischen Besprechung.

E. Sadlon (6) schlägt vor, zum *Ersatz des Eigelbs in der Weifsgerberei*, welches nach Knapp (7) hauptsächlich durch das in ihm fein vertheilt enthaltene Oel wirkt, eine Oelemulsion mit Chlorhydrin herzustellen, die nach Seinen Versuchen ebenso wie Eigelb wirken soll.

W. Eitner (8) fand durch Seine Untersuchungen über den Einflufs der Bestandtheile des *Wassers auf den Gerbprocefs*, dafs derselbe bei der Rothgerberei beim Wässern der Häute, besonders in den Schwellfarben, in der Oberledergerberei beim

(1) Dingl. pol. J. **225**, 518 — (2) Chem. News **35**, 30. — (3) Compt. rend. **85**, 892. — (4) Dingl. pol. J. **224**, 342. — (5) Chem. News **36**, 187. — (6) Dingl. pol. J. **225**, 109. — (7) JB. f. 1866, 897. — (8) Dingl. pol. J. **226**, 525.

Wässern nach dem Kälken und in der Weifsgerberei endlich in allen Stadien des Gerbeprocesses sich geltend mache; bei gröfserem Gehalt an organischen Stoffen und bei höherer, 12° übersteigender Temperatur verfaulen die eingeführten Leder. Hautstücke, die enthaart durch Waschen mit Salicylsäure und nachträglich mit destillirtem Wasser von allen Fäulnifsorganismen befreit worden waren, wurden in verschiedenen Salzlösungen der Auswässerung unterworfen; es zeigte sich dabei, dafs die in Wasser mit Chlornatrium und Chlormagnesium eingeführten Stücke gar nicht aufgegangen waren; auch in destillirtem Wasser fand fast gar kein Aufgehen, in solchem mit Calcium- und Magnesiumdicarbonat ein mäfsiges, in solchem mit Kohlensäure und mit schwefels. Calcium ein gutes und in solchem mit Magnesiumsulfat das beste Aufgehen statt. Daraus erklärt Eitner die vortheilhafte Wirkung eines vorsichtigen Schwefelsäurezusatzes zu einem an Dicarbonat reichen Wasser. Diese Unterschiede zwischen den genannten Proben erhielten sich beim Procefs der Angerbung im sogenannten Farbenbad und zeigten sich entsprechend auch im fertigen Leder. Das mit Magnesiumsulfat behandelte besafs den schönsten Schnitt.

Nach Kittary (1) wird das weiche russische *Leder (Juchten)* aus den Häuten junger Kühe, jähriger Schlachtochsen und Kälber hergestellt. Der hohe Ruf, den dasselbe im Ausland geniefst, soll nun weniger in der Beschaffenheit der verwandten Häute, als in deren Behandlung, hauptsächlich in der Anwendung von Birkentheer und Fischthran, womit das russische Leder imprägnirt wird, begründet sein. Die für verschiedene Juchtengattungen eingeschlagene Vorbehandlung ist ziemlich die gleiche. Man bringt die rohen geweichten Häute zur Enthaarung in eine Kalk- oder Aschenlauge und dann nach Beseitigung der Haare in die Schwellbottiche, woselbst sie nach Abspülung mit fliefsendem Wasser in Trommeln gewalkt werden; es folgt dann Reinigung der Fleischseite, Glättung der Narbenseite und

(1) Dingl. pol. J. **232**, 270.

abermalige Reinigung in den Trommeln. Zur gänzlichen Beseitigung des Kalks unterwirft man die Häute während 6 bis 7 Stunden bei 25° der Einwirkung eines Breies von Hafermehl, dessen durch Gährung erzeugte Säure den letzten Rest von Kalk fortnimmt. Vor dem Lohestreuen werden die Häute in der Regel mit schwacher Eichenlohebrühe behandelt, was in besseren Fabriken in Apparaten mit Drehschaufeln geschieht. Erst nach stattgefundenem Gerben tritt die Behandlung der Häute mit Birkentheer und Seehundsthran ein, die man auf die Haarseite einreibt; hierauf folgt das Trocknen der Häute durch Aufhängen derselben. Diese Behandlung tritt ein bei weifsem Juchten, zu dem überdiefs die besten Häute Verwendung finden. Bei rothem Juchten findet noch Alaun Anwendung und wird die Narbenseite mit rothem Sandelholz gefärbt. Schwarzer Juchten erfährt eine ähnliche Behandlung, doch wird er gefärbt in einer siedenden Lösung von blauem Sandelholz und schliefslich noch mit essigsaurem Eisenoxyd, aus saurem Bier und rostigem Eisen erhalten, behandelt, dann erst erfolgt Bestreichen mit Theer und Thran und schliefslich Trocknen. Dem Trockenprocefs folgt dann eine mechanische Bearbeitung der Häute zum Zweck des Weichmachens und zur Formgebung; endlich werden sie nochmals mit Seehundsthran und Talg eingerieben und kommen so in den Handel.

W. Eitner (1) warnt vor der *Anwendung der Schwefelsäure als Conservirungsmittel in der Gerberei*, denn sie bringt auch im verdünntesten Zustand die Häute zum Schwellen und die Eiweifskörper zur Coagulation; dadurch aber lieferten die zu Oberleder bestimmten Felle ein blechiges und brüchiges Leder, zur Conservirung von Sohlleder dagegen sei Schwefelsäure, wenn sie nachträglich wieder gut ausgewaschen werde, immerhin zu verwenden.

Nach W. Eitner (2) ist das im Handel unter dem Namen *Pento-Epilatoire* vorkommende *Enthaarungsmittel* sulfarsenig-

(1) Dingl. pol. J. [illegible], 111. — (2) Dingl. pol. J. 234, 555.

saures Natrium (Na_3AsS_3), dessen Wirkung jedoch in keiner Weise die des billigeren und nicht giftigen Schwefelnatriums übertrifft.

In der unten angegebenen Quelle (1) finden sich einige Recepte zum *Wasserdichtmachen von Geweben und von Leder.*

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle.

Colami und Krüger (2) bewirken die *Verzuckerung von Gerste, Korn, Mais, Holz, Flechten u. s. w.* statt durch Gerstenmalz mit Hülfe von verdünnter Salzsäure und bedienen sich dazu eines cylindrischen Kupfergefäfses, in welchem sie das mit Wasser und verdünnter Salzsäure angerührte Rohmaterial durch einströmenden Dampf unter erhöhtem Druck bei einer über dem Siedepunkt des Wassers liegenden Temperatur, die jedoch noch nicht bis zur Caramelbildung gehen darf, behandeln. Der für die Verzuckerung des Mais erforderliche Dampfdruck beträgt 3 Atmosphären, wobei 360 kg gemahlener Mais mit 600 l Wasser und 16 kg Salzsäure innerhalb 65 Minuten in Zucker umgewandelt werden. Man erzielt hiernach aus dem Mais eine Ausbeute von 35 Proc. Alkohol.

C. Scheibler (3) macht historische Mittheilungen über die *Entwickelung der Rübenzuckerfabrikation.*

E. Schulze und A. Urich (4) besprechen in längerer Abhandlung die *Amide* des *Rüben*saftes und die Umwandlungen, welche die *stickstoffhaltigen Bestandtheile* der Rüben im zweiten Vegetationsjahr derselben erleiden. Neben Betaïn finden sich in den Rüben noch *Asparagin* und *Glutamin*, welche neben dem ersteren als die wichtigsten Reservestoffe zu betrachten sind.

(1) Dingl. pol. J. **225**, 312. — (2) Dingl. pol. J. **224**, 302. — (3) A. W. Hofmann, Entwicklung der chemischen Industrie **2**, 176; Dingl. pol. J. **222**, 209. — (4) Landw. Vers.-Stat. **20**, 193.

Nur ein sehr geringer Theil der gleichfalls vorkommenden Nitrate geht beim Austreiben ins Kraut.

Nach Gerland (1) füllt man die aus den Diffusionsapparaten kommenden *Schnitzel* zweckmäfsig in wasserdichte Gruben ein und überläfst sie daselbst unter einer 0,3 m hohen Erddecke 2 bis 3 Monat lang der Gährung, wodurch sie in ein vortreffliches Viehfutter übergehen, von welchem auf 1000 kg Lebengewicht Rindvieh 100 kg, Schafe fast 75 kg täglich verzehren können.

Piéron (2) hat eine *Schraubenpresse* construirt, in welcher der Rübenbrei durch directe mechanische Pressung entsaftet wird und zwar mit Hülfe einer in einem gufseisernen Gehäuse sich bewegenden Schnecke. Die Presse soll in verschiedenen Fabriken Frankreichs seit mehreren Jahren schon functioniren.

H. Schwarz (3) kommt durch Seine Versuche über die Gewinnung von Zucker aus Melasse durch *Kalkosmose* zu folgenden Resultaten. 1) Die Diffusion des Zuckers wird durch Sättigung desselben mit Kalk sehr verlangsamt. 2) Kalkhaltige Melasse verbessert sich wesentlich durch Diffusion im Zuckerquotienten sowohl, wie im Salzquotienten, während bei neutraler Melasse der Zuckerquotient nur wenig, der Salzquotient noch erheblich sich gebessert hat. 3) Fliefsendes Wasser wirkt besser als stagnirendes, denn bei letzterem beginnt bald die Rückdiffusion des Salzes zur Zuckerlösung. 4) Es lassen sich der Kalkmelasse durch Diffusion mit fliefsendem Wasser 70 bis 90 Proc. der Salze mit einem Verlust von 20 bis 25 Proc. des vorhandenen Zuckers entziehen. 5) Die nach aufsen gedrungenen Melassebestandtheile lassen sich durch erneuten Kalkzusatz nach dem Abdampfen und durch nochmaliges Dialysiren in eine secundäre Melasse und eine sehr salzreiche Flüssigkeit spalten. Schwarz hatte auf Grund dieser Wahrnehmungen einen *Dialysator* construirt, in dem ein aus Pergamentpapier gebildetes System von Zellen gleichzeitig von Melasse und Wasser durch-

(1) Dingl. pol. J. **222**, 328. — (2) Dingl. pol. J. **222**, 58. — (3) Dingl. pol. J. **226**, 182.

strömt wird, doch war die quantitative Leistungsfähigkeit des Apparates keine befriedigende; es geht außerdem mit dem Diffusionswasser ein erheblicher Antheil an Zucker und Salz verloren und erheischt schließlich die resultirende Kalkmelasse zu ihrer Zersetzung zu viel Kohlensäure und die verdünnte Zuckerlösung zu ihrer Concentration zu viel Brennstoff.

Derselbe (1) empfiehlt schließlich auf Grund vorläufiger und theilweise gelungener Versuche, die die Krystallisation verhindernden Kalisalze der Melasse durch Zusatz von Magnesiumsulfatlösung zu zersetzen und das entstandene Kaliumsulfat durch Zusatz von Gyps als schwerlösliches Doppelsalz, Calcium-Kaliumsulfat $CaSO_4$, K_2SO_4, H_2O auszufällen. Es bleibt dabei melasses. Magnesium in Lösung, welches jedoch im Gegensatz zu dem entsprechenden Kaliumsalz die Krystallisation des Zuckers bedeutend weniger beeinträchtigt, daher die Melasse nach dem Eindampfen beträchtliche Mengen krystallisirten Zuckers liefert.

Hulva (2) empfiehlt zur *Scheidung der Rübensäfte* die Anwendung frisch gebrannten Kalks. Es soll zu dem Zweck über jede Scheidepfanne ein durchlöcherter, mit Kalk gefüllter Kübel aufgehängt werden, welcher, sobald der Saft auf 50° gebracht ist, innerhalb 4 Minuten etwa 2 bis 3mal in die Pfanne eingetaucht wird. Auch Pasel und Mehrle haben mit dieser Scheidung sehr zufriedenstellende Resultate erhalten.

U. Gayon (3) fand, daß Melassen von rohem Rohrzucker bei längerer Aufbewahrung einen Theil ihres *krystallisirbaren Zuckers in nicht krystallisirbaren umwandeln* und zwar in Mengen innerhalb etwa eines halben Jahres von circa 5 bis 15 Proc. Diese Umwandlung ist nicht auf Wirkung etwa vorhandener Säure zurückzuführen, weil die untersuchten Proben nur sehr schwach sauer, theilweise neutral reagirten.

C. Vincent (4) unterwirft die bei der Alkoholbereitung aus *Zuckerrübenmelasse* als *Rückstand* bleibende dunkelbraune

(1) Dingl. pol. J. 226, 404. — (2) Dingl. pol. J. 225, 406 aus Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie. — (3) Compt. rend. 84, 606. — (4) Ber. 1877, 490; Compt. rend. 84, 214.

Flüssigkeit nach erfolgter Eindampfung in geschlossenen Apparaten der trockenen Destillation und erhält dadurch ein brennbares Gas, einen *Phenol* und die Alkaloïde der *Chinolin*reihe enthaltenden Theer und eine wässerige Flüssigkeit von ziemlich zusammengesetzter Beschaffenheit, aus der jedoch mit Leichtigkeit der *Methylalkohol* und erhebliche Mengen von Ammoniumsulfat abgeschieden werden können. 100 kg Melasse liefern 1400 ccm Methylalkohol.

Durin (1) beobachtete, daſs eine *neutrale Melasse*lösung im Verlauf von 12 Stunden sich in eine gelatinöse Masse verwandelte, die eine schleimige Flüssigkeit mit Körnchen darstellte, welche alle chemischen Eigenschaften der Cellulose zeigten. Eine Probe solcher Körnchen in eine mit 15 Proc. kohlensaurem Kalk versetzte Rohrzuckerlösung eingetragen, bewirkte auch in dieser die weitere Entstehung von Körnchen und gleichzeitig die Umwandlung der Hälfte des Zuckers zu Levulose. Durin giebt dem Vorgang durch folgende Formel Ausdruck :

$$2\,C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12}H_{20}O_{10} + C_{12}H_{24}O_{12}.$$

Camachil und Henriot (2) neutralisiren die zur *Vergährung und Einäscherung* bestimmten *Melasserückstände* statt wie bisher üblich mit Schwefelsäure, mit Kastanienbaumextract, dessen Gerb- und Gallussäure die Albumin- und Peptinstoffe fällen, sowie die Gährung und Hefenbildung begünstigen und endlich als Destillationsrückstand statt Sulfat das werthvollere Kaliumcarbonat liefern. Die Carbonatausbeute steigert sich nach den mitgetheilten Analysen von 37 auf 47 Proc.

W. Riehn (3) unterwirft die *Abgangswässer aus Zuckerfabriken*, je nachdem sie von der Rübenwäsche und Rohsaftgewinnungsstätte, von der Knochenbehandlung oder den Condensationsapparaten herstammen, einer verschiedenen Behandlung zum Zweck der Reinigung. Erstere, hauptsächlich

(1) Dingl. pol. J. **224**, 345. — (2) Dingl. pol. J. **224**, 438. — (3) Dingl. pol. J. **222**, 402.

nur mechanische Verunreinigung enthaltende Wässer, passiren zunächst eine Reihe von Klärbassins, treten dann in ein mit Schlacke, Kies oder sonst geeignetem Material gefülltes Filter ein, um von da aus ein zweites, von Torfkohle oder Abgänge von Knochenkohle erfülltes Filter in der Richtung von unten nach oben zu durchströmen, wodurch das Wasser, wenn die Filtermassen während der Campagne ein- bis höchstens zweimal erneuert werden, für alle Fabrikzwecke wenigstens hinlänglich rein wird. Zur Reinigung der Wässer von der Knochenkohlenbehandlung empfiehlt Er als allein zweckentsprechend die Fällung derselben mit dem von Blanchard und Chateau (1) angegebenen Gemisch von saurem Magnesiumphosphat mit basischem Eisensalz, wodurch die Stickstoffverbindungen sowohl, als auch die anderweit vorhandenen organischen Stoffe und Schwefelverbindungen abgeschieden werden; auch ein für den gleichen Zweck von Frank hergestellte Gemisch von Magnesiumsulfat, mit Kalk- und Eisenphosphat, kann angewandt werden. Man mischt von demselben 100 Thl. mit 66 Thl. gewöhnlicher Salzsäure, verdünnt nach 2 bis 3 Tagen mit 300 bis 400 Thl. Wasser, mischt die erforderliche Quantität mit dem zu desinficirenden Wasser unter Mitwirkung eines Rührers und überläfst dann die Masse in passend construirten Schlammbehältern einer theilweisen Klärung. Der gewonnene Niederschlag dient als sehr werthvoller Dünger, während das überstehende, noch trübe Wasser in der bereits beschriebenen Weise durch Kies- und Kohlenfilter gereinigt wird. Das Verfahren ist in Dedeleben und anderwärts mit vortrefflichem Erfolg zur Ausführung gebracht.

Stammer (2) empfiehlt die *Abflufswässer der Kohlenwäschen* in Zuckerfabriken mit dem Säurewasser der Gährgruben behufs Beseitigung und Verwerthung beider zur Wiesenbewässerung.

Girard (3) berichtet im Auftrage einer von dem französi-

(1) JB. f. 1866, 856. — (2) Dingl. pol. J. [illegible], 328. — (3) Monit. scientif. [3] 7, 857.

schen Ministerium ernannten Commission in umfassender Weise über die Untersuchungsergebnisse derselben bezüglich der *saccharimetrischen Methoden*. Es sind danach die Methoden, welche sich auf das Auswaschen des Zuckers gründen, nur da zulässig, wo es sich um die Ermittelung des krystallisirten Zuckers im Rohzucker handelt, sie gestatten dagegen keinen Schluſs auf die Quantität des zu gewinnenden raffinirten Zuckers. Die zur Zeit in Frankreich übliche saccharimetrische Methode trägt den Verunreinigungen des Rohrzuckers hinlänglich Rechnung, um einen Schluſs auf die thatsächlich aus der Rohmasse zu gewinnende Zuckermasse zuzulassen, zumal für die auf diesem Wege wissenschaftlich ermittelten Zahlen und die der technischen Ausbeute entsprechenden bestimmte Verhältnisse ermittelt sind, sogenannte Coëfficienten, welche gegenüber den jetzigen industriellen Methoden als siemlich constant anzusehen und daher mit Sicherheit zu verwenden sind. Er faſst dann den ausführlich besprochenen saccharimetrischen Untersuchungsmodus in Kürze dahin zusammen, daſs 1) der Gehalt des Rohzuckers an krystallisirbarem Zucker zunächst ohne Correction durch das Polarimeter zu bestimmen, daſs 2) das Aschengewicht des Zuckers, nachdem zuvor Schwefelsäure zugefügt, zu ermitteln, dasselbe um 0,2 des gefundenen Gewichts zu vermindern und von dem absoluten Gewicht des gefundenen krystallisirbaren Zuckers das so rectificirte Aschengewicht multiplicirt mit dem „Coëfficienten 4" abzuziehen, daſs 3) die Glycose mit alkalischer Kupferlösung zu bestimmen und ihr absolutes Gewicht mit dem „Coëfficienten 2" multiplicirt von der krystallisirten Zuckermenge abzuziehen und daſs 4) der Fabrikationsverlust selbst auf $1^1/_2$ Proc. anzunehmen sei.

Pellet und Pasquier (1) kommen auf Grund Ihrer Untersuchungen über die *Bestimmung des Zuckers* in *glycosehaltigen gefärbten Flüssigkeiten* zu folgenden Resultaten. Sie empfehlen 1) 100 g der zu untersuchenden Flüssigkeit (Melasse)

(1) Monit. scientif. [3] 7, 1074.

auf ein Totalvolumen von 500 ccm mit Wasser zu verdünnen. 2) 100 ccm von dieser Flüssigkeit mit 40 ccm einer Lösung von Bleiacetat (Dichte 1,150 bis 1,200) zu versetzen, auf 200 ccm zu verdünnen und zu filtriren. 3) Von diesem Filtrat sollen 100 ccm mit 10 ccm Essigsäure versetzt, im Saccharimeter untersucht, die Drehung auf 100 ccm der Normalflüssigkeit zurückgeführt und der Zucker auf 100 g der Normalmelasse berechnet werden. 4) Es sollen 50 ccm der unter Nr. 2 erhaltenen Flüssigkeit mit 10 ccm Chlorwasserstoff versetzt, bei 70° invertirt, nach dem Erkalten mit Natron wenig übersättigt, mit Essigsäure angesäuert, auf 100 ccm verdünnt, mit 1 g Thierkohle versetzt (sofern die Flüssigkeit zu stark gefärbt ist), filtrirt, in das Saccharimeter eingeführt, die Temperatur bestimmt und die Quantität des krystallisirbaren Zuckers nach beistehenden Formeln, je nachdem das Soleil'sche oder Laurent'sche Instrument verwandt worden ist, berechnet werden:

Formel für Soleil:

$$P = \frac{200\ S}{288 - T} \text{ und } \frac{P\,.\,16{,}35}{100} \text{ oder } P\,.\,0{,}1635 = \text{Zucker für 100 ccm;}$$

Formel für Laurent:

$$P = \frac{200\ S}{288 - T} \text{ und } \frac{P\,.\,16{,}20}{100} \text{ oder } P\,.\,0{,}1620 = \text{Zucker für 100 ccm.}$$

5) Zur Ermittelung der normalen Glycose sind 10 ccm von Nr. 2 mit Natriumcarbonat zu versetzen, auf 100 ccm zu verdünnen, davon 30 ccm mit 30 ccm Kupferlösung zu versetzen, im Wasserbade zu erwärmen und der Kupferniederschlag zu bestimmen. 6) Zur Bestimmung des gesammten Zuckers sollen 10 ccm der Flüssigkeit Nr. 2 mit 10 ccm Schwefelsäure (100 g H_2SO_4 im Liter) in einem Ballon von 250 ccm Inhalt mit 50 ccm Wasser versetzt, $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde im Wasserbad erwärmt, auf die 250 ccm verdünnt, nach dem Erkalten und Filtriren die Gesammtglycose in 30 ccm der Flüssigkeit wie oben bestimmt, auf 100 g der Melasse berechnet, die ursprüngliche Glycose abgezogen und die Differenz auf krystallisirbaren Zucker berechnet werden. Das Verhältniß nun zwischen der normalen Glycose und der Differenz von dem durch's Sacchari-

meter gefundenen und dem durch die Kupferlösung bestimmten krystallisirbaren Zucker gestattet, das dem reducirenden Zucker zukommende Rotationsvermögen durch Rechnung zu bestimmen.

P. Casamajor (1) bespricht in einer längeren, sehr lesenswerthen Abhandlung Sein Verfahren zur Bestimmung des *Reinheitscoëfficients von Zuckerlösungen* (2).

H. Moren (3) bestätigt durch eine große Zahl von Versuchen die von Girard, Laborde und Dubrunfaut (4) beobachtete *optische Inactivität* des im Handelszucker enthaltenen *nicht reducirenden Zuckers*.

Zur *Bestimmung des reducirenden Zuckers in den Handelsproducten* bringt Girard (5) etwa 100 ccm einer alkalischen Kupferlösung zum Sieden und gießt ein zuvor genau gemessenes Volumen der zu untersuchenden Zuckerlösung in erstere ein, die selbstverständlich im Ueberschuß vorhanden sein muß, hält während 1 bis 2 Minuten im Sieden, filtrirt und wäscht bis zur Neutralität mit kochendem Wasser aus. Der Niederschlag mit dem Filter wird auf einem Platinschiffchen rasch getrocknet, an der Luft bis zu Veraschung des letzteren erhitzt und nach Einführung des Schiffchens in ein Glasrohr das Kupferoxyd im Wasserstoffstrom reducirt und gewogen.

Strohmer und Klauß (6) kommen durch Ihre Untersuchungen über *Dextrosebestimmung* zu dem Schluß, daß die von Sachsse (7) hierzu vorgeschlagene Methode (die auf der Reduction einer alkalischen Quecksilberkaliumjodidlösung durch Dextrose beruht) nur da anwendbar ist, wo man es mit reinen Dextroselösungen zu thun hat, dagegen nicht, wenn die Lösung zugleich auch Rohrzucker enthält. Auch zur Bestimmung des Invertzuckers, sofern er allein in der Flüssigkeit vorhanden, ist die Methode brauchbar. Sie haben dann ferner beobachtet, daß Erythro- und Achroodextrin (die Bestandtheile des Handelsdextrins) auf eine Fehling'sche Lösung, welche nur die Hälfte

(1) Monit. scientif. [3] 7, 227. — (2) Vgl. JB. f. 1871, 965 und f. 1873, 966. — (3) Compt. rend. 85, 802. — (4) JB. f. 1876, 841; f. 1867, 932. — (5) Compt. rend. 85, 800. — (6) Chem. Centr. 1877, 718. — (7) JB. f. 1876, 1088.

der vorgeschriebenen Menge Seignettesalz enthält, bei einer Kochdauer von 15 Minuten keinen Einflufs ausüben, daher neben diesen beiden Körpern die Dextrosebestimmung mit Kupferlösung durchzuführen ist, wogegen die Sachsse'sche Methode in diesem Falle keine Verwendung finden kann. Bei der Prüfung von Stärkezuckersorten ergiebt die Sachsse'sche Methode viel zu hohe Resultate, wogegen die Fehling'sche Lösung unter den näher angegebenen Vorsichtsmafsregeln auch hier zu befriedigenden Resultaten führt.

C. Mach (1) hat in Gemeinschaft mit Kurmann beobachtet, dafs in Uebereinstimmung mit der gewöhnlichen Annahme im *Safte* frisch geernteter *Trauben Dextrose und Levulose* nahezu im Verhältnifs des Invertzuckers sich finden, wogegen der Saft von Trauben, die lange vom Stock getrennt und conservirt worden waren, einen mit der Conservirungszeit steigenden Gehalt an Levulose zeigt. Eine ähnliche Erscheinung wurde auch beim Saft von conservirten Aepfeln und Birnen beobachtet. Bezüglich der Gährungsfähigkeit dieser Zuckerarten beobachtete man bei verschiedenen Mostsorten, dafs Anfangs die Levulose rascher vergährte, bald aber die noch schleuniger erfolgende Vergährung der Dextrose eintrat. Zugesetzter Rohrzucker erhielt sich bis zur Mitte der Gährung und verschwand dann, woraus folgt, dafs mit Rohrzucker versetzter Most stets einen *linksdrehenden Wein*, mit käuflichem Traubenzucker gallisirter dagegen einen *rechtsdrehenden* geben wird.

H. Werner (2) bespricht den Fall einer mit Weizenstärkekleister ausgeführten *Verfälschung von Honig*.

C. Lintner (3) giebt einen Bericht über die Fabrikation des *Bieres*.

E. Reichardt (4) bringt eine Abhandlung über *Untersuchung von Bier*, mit besonderer Berücksichtigung des event. sauren Zustandes desselben.

(1) Dingl. pol. J. **225**, 470. — (2) Arch. Pharm. [3] **21**, 246. — (3) A. W. Hofmann, Entwicklung der chemischen Industrie **3**, 334. — (4) Arch. Pharm. [3] **21**, 522.

Dragendorff (1) hat vier *Biersorten*, in denen man den Bitterstoff der Herbstzeitlose vermuthete, untersucht und sie frei von jeder Verfälschung gefunden. Dabei benutzte Er das Verhalten des Bleiacetats, die Bitterstoffe des *Hopfens* zu fällen, während die der Quassia, einiger anderer Hopfensurrogate und das *Colchicin* durch diefs Reagens nicht niedergeschlagen werden und das Filtrat im Falle einer Verfälschung mit solchen Stoffen seinen ursprünglich bitteren Geschmack behält.

V. Griefsmayer (2) theilt eine Reihe von *Bieranalysen* C. Reischauer's mit, wonach von den Jahren 1874 bis 1876 die Concentration der Salvatorwürze allmählich steigt, während der Stickstoffgehalt in demselben Mafse abnimmt, woraus geschlossen wird, dafs die Würzebestandtheile noch aus anderer Quelle als vom Malz herstammten.

Krandauer (3) bringt eine Zusammenstellung der zu Weihenstephan über verschiedene *Biere* im Jahre 1875 erhaltenen Untersuchungsergebnisse.

Die unten angegebene Quelle (4) bringt aus dem Epoche machenden Werke Pasteur's „*Études sur la bière*“ einen ziemlich vollständigen Auszug von Ch. Graham.

E. Dietrich (5) will in ähnlicher Weise, wie J. A. Haarstick (6), aus dem *Amylingehalt des Bieres* auf eine stattgefundene Versetzung desselben mit Stärkezucker schliefsen und verfährt zu dem Zweck wie folgt. Er dialysirt ein Liter Bier unter häufiger Erneuerung des Wassers 4 Tage hindurch, dampft die erhaltenen Lösungen auf 1000 ccm ein, entfärbt mit Thierkohle, versetzt dann mit gewaschener Hefe, unter deren zweitägiger Einwirkung bei 20° aller Zucker vergohren war, filtrirt und untersucht die Flüssigkeit im Polarimeter auf die etwaige Anwesenheit des rechtsdrehenden, aber nicht gährungsfähigen Krystalloïds „Amylin“. Es kommt dieser Körper, nach den Untersuchungen

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **16**, 705. — (2) Dingl. pol. J. **226**, 324. — (3) Dingl. pol. J. **225**, 307. — (4) Monit. scientif. [3] **7**, 257. — (5) Arch. Pharm. [3] **10**, 246. — (6) JB. f. 1876, 1036.

Neubauer's, im Stärkezucker des Handels zu circa 26 Proc. vor.

H. Hager (1) hat in einem sonst gut gebrauten *Bier* 0,4 mg *Buchsin* im Liter nachgewiesen, das wahrscheinlich durch Zusatz von Buchsbaum zum Biere hinein kam.

Th. Langer (2) bespricht in einer längeren Arbeit die *Wasserfrage in der Brauerei.* Er hebt unter Anderem hervor, daſs hartes Wasser bei der Malzbereitung der Gerste weniger phosphorsaures Kalium entziehe als weiches und daſs auſserdem ein Theil der Eiweiſskörper unlöslich durch dasselbe werde, so daſs die Würze beim Kochen sich besser bricht. Besonders schädlich erweist sich der Gehalt an organischen Substanzen im Brauwasser; mit solchem Wasser zur Keimung gebrachte Gerste neigt zur Schimmelbildung, es fehlt dem daraus bereiteten Malz der aromatische Geruch und erhält das Bier von solchem Malz bei geringer Haltbarkeit üblen Geruch und Geschmack. Endlich betont Langer noch die Nothwendigkeit einer chemischen Reinigung der Abwässer von Brauereien, weil andernfalls die Umgebung solcher Brauereien im hohen Grade belästigt wird und auſserdem auch das Grundwasser der Gefahr einer Verderbniſs ausgesetzt ist.

J. Thausing (3) behauptete, daſs *Darrmalz* stets eine lichte Farbe besitzen müsse und daſs die *Färbung des Biers* rationeller durch Farbmalz erzielt werde. Lintner's (4) Erfahrungen dagegen weisen darauf hin, daſs ein gutes vollmundiges Bier nur durch richtig gebranntes Darrmalz zu erzielen sei.

C. Reischauer (5) fand ein lichtbraunes *Farbmalz* wie folgt *zusammengesetzt*

(1) Dingl. pol. J. **224**, 460; Chem. Centr. 1877, 119. — (2) Dingl. pol. J. **224**, 217. — (3) Dingl. pol. J. **225**, 308. — (4) Bayrischer Bierbrauer 1877, 108. — (5) Ber. 1877, 1842.

Trockensubstanz		94,5 Proc.	
Extract aus der lufttrockenen Substanz . .		37,36 „	
Extract aus der bei 100° getrockneten Substanz		39,85 „	
Proteïngehalt im Extract		2,69 „	
Proteïngehalt in der Malztrockensubstanz . .		10,63 „	
Asche aus dem Extract		2,2 „	
Asche aus der Malztrockensubstanz . . .		0,08 „	
Viscosität der 8procentigen Würze bei $17^1/_2{}^0$	=	15′37″	= 378
Wasser bei $17^1/_2{}^0$	=	4′8″	= 100.

M. Märker (1) giebt in der unten gegebenen Quelle einen Bericht über *Spiritusfabrikation* und A. Bannow über *Alkoholpräparate*.

A. Bannow's (2) Abhandlung über *Alkoholpräparate* ist aus dem A. W. Hofmann'schen Bericht über die Fortschritte der chemischen Industrie in die unten angegebene Quelle übergegangen.

K. Stammer (3) macht darauf aufmerksam, daſs zum Zweck des *Branntweinbrennens* im Interesse der Malz- und Maischbereitung ein möglichst reines und weiches Wasser anzuwenden sei, auch soll ein zu groſser Gypsgehalt des Wassers den Verlauf der Gährung beeinträchtigen; besonders störend erweisen sich hier organische Beimengungen, endlich auch ist auf eine möglichst niedrige Temperatur des Wassers zu halten, zum Kühlen der Kunsthefe sowohl, als auch der Alkoholhefe; hier wirkt ein Gehalt an Calciumdicarbonat schädlich, weil die Kühlschlange mit einer Kalkschicht sich überzieht, welche deren Wärmeabgabe erschwert. Auch in Liqueurfabriken ist hartes Wasser zu vermeiden, weil beim Verdünnen des Weingeistes Gyps sich ausscheidet und ein opalisirendes, schwer sich klärendes Gemisch entsteht. Selbst destillirtes Wasser soll einige Zeit nach der Destillation offen stehen, damit es den sogenannten Blasengeschmack verliert.

E. Siegl (4) beschreibt einen von den Gebr. Siemens construirten *Spiritusbrennapparat* für ununterbrochenen Betrieb.

(1) A. W. Hofmann, Entwicklung der chem. Industrie 3, 231, 274. — (2) Dingl. pol. J. 225, 299. — (3) Dingl. pol. J. 222, 221. — (4) Dingl. pol. J. 224, 613.

Der Savalle'sche (1) *Destillations- und Rectificationsapparat* wird nochmals (2) beschrieben und durch Abbildungen erläutert.

In der unten gegebenen Quelle findet sich auszugsweise ein Bericht von Melnikoff (3) über die im südlichen Rufsland bestehende Fabrikation der *Fruchtalkohole*.

J. Nefsler (4) berichtet über die Technik der *Weinbereitung*.

C. Neubauer (5) hat beobachtet, dafs gefrorene Traubenbeeren, allmählich aufthauend, zuerst einen sehr *concentrirten*, durchschnittlich 116° der Oechsle'schen Mostwage zeigenden Most abfliefsen lassen, der bei der nachherigen Vergährung einen sehr starken *Wein* (9,62 Gewichtsprocente Alkohol) lieferte, der sich durch Weichheit und Reinheit des Geschmacks auszeichnete, während der nachträglich noch abcentrifugirte Saft einen sehr schlechten Wein lieferte. Auf Grund dieser Beobachtungen hat Er weitere Versuche zur Concentration des Mostes durch künstliche Kälte angestellt und übergiebt deren Resultate unter Hinweis auf ihre eventuelle Verwerthung im Interesse der Weintechnik der Oeffentlichkeit.

R. Ulbricht (6) weist in einer kurzen Mittheilung darauf hin, dafs Er schon seit längerer Zeit die *Bestimmung der festen Stoffe des Weins* durch Eintrocknen desselben über Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid mit bestem Erfolg ausführe. Eben so kann Er nach Seinen Erfahrungen den von E. Perrot (7) gemachten Vorschlag, das bei der Fehling'schen Zuckerbestimmung erhaltene Oxydul durch Lösung in Salpetersäure und Titrirung mit Cyankalium zu bestimmen, bestens empfehlen.

E. Reichardt (8) theilt die *Untersuchungs*ergebnisse einer grofsen Reihe von *Weinen* bezüglich ihres Gehalts an *Glycerin*

(1) Dingl. pol. J. [illegible], 615. — (2) JB. f. 1870, 1218. — (3) Monit. scientif. [3] 7, 877. — (4) A. W. Hofmann, Entwicklung der chemischen Industrie [illegible], 282. — (5) Landw. Vers.-Stat. [illegible], 105. — (6) Ber. 1877, 128. — (7) JB. f. 1876, 1083. — (8) Arch. Pharm. [3] [illegible], 142.

und *Farbstoff* mit. Dieselben führen Ihn zum Schlufs, dafs ein bestimmtes Verhältnifs zwischen Abdampfrückstand und Glycerin nicht zu bestehen scheint. Für starke unverfälschte Weine aus der Rheingegend und aus Bordeaux bewegt sich der Glyceringehalt im Allgemeinen zwischen 1 und 1,5 Proc. Sind die Weine unverfälscht, so ist das nach Seinem Verfahren mit Kalk und Alkohol daraus abgeschiedene Glycerin stets rein und farblos, waren sie dagegen mit Stärkezucker versetzt worden, so enthält es den von Neubauer (1) schon beobachteten dextrinartigen Körper, von welchem das Glycerin jedoch, wie oben schon erwähnt, geschieden werden kann. Merkwürdigerweise zeigte sich die hier erhaltene Substanz (Amylin?) optisch vollkommen indifferent und Weine, die unzweifelhaft mit Stärkezucker gallisirt waren, polarisiren das Licht sogar deutlich nach links.

E. Reichardt (2) hat die Pasteur'sche (3) Methode zur *Glycerinbestimmung im Weine* dadurch zu vereinfachen gesucht, dafs Er dem Weinextract gelöschten Kalk bis zu alkalischer Reaction zufügte; die dadurch unlöslich gewordene Bernsteinsäure und auch der Zucker bleiben nun beim Kochen des Rückstandes mit 90 procentigem Alkohol zurück, so dafs beim Eindampfen des alkoholischen Auszugs im Wasserbade das Glycerin rein und farblos zu erhalten ist. Aus angestellten Gegenversuche glaubte Er auf die Richtigkeit des Verfahrens schiefsen zu dürfen. Er fand in völlig reinem Wein 0,978 bis 1,667 Proc. Glycerin; gallisirte Weine liefern ein Glycerin, welches durch den Neubauer'schen (4) dextrinartigen Körper stark verdickt erscheint, von demselben aber durch ein Alkoholäthergemisch getrennt werden kann.

J. Hanamann (5) veröffentlichte die Resultate einer Untersuchung über 40 *Weinsorten* Böhmens aus den Jahren 1868 bis 1878.

Nach einer französischen Ministerialverfügung vom August 1876 soll der *Gehalt des Weins an Kaliumsulfat* nicht 2 g per

(1) JB. f. 1876, 1085. — (2) Arch. Pharm. [3] **10**, 408. — (3) JB. f. 1858, 484 und f. 1860, 514. — (4) JB. f. 1876, 1085. — (5) Dingl. pol. J. **225**, 311.

Liter überschreiten. Marty (1) empfiehlt nun ein für rasche Bestimmung dieses Salzes im Wein geeignetes maſsanalytisches Verfahren.

A. Wright (2) hat in verschiedenen unzweifelhaft rein erhaltenen *Weiſs- und Rothweinen* Südaustraliens die *Anwesenheit von Eisen* nachgewiesen und zwar in Höhe von 0,0013 Proc.

G. Chancel (3) befolgt zum Nachweis der wichtigeren zum Verfälschen des *Weins* verwandten *Farbstoffe* nachstehend beschriebenes Verfahren. Er versetzt 10 ccm des zu untersuchenden Weines mit 3 ccm einer Lösung von basisch-essigsaurem Blei, wodurch in der Regel die vorhandenen Farbstoffe vollständig gefällt werden; nach stattgefundenem Umrühren und kurzem Erwärmen sammelt man den Niederschlag auf einem Filter und wäscht drei- oder viermal mit warmem Wasser. Die Hauptmasse des etwa vorhandenen *Fuchsins* ist im Filtrat wie unten angegeben nachzuweisen. Zum Nachweis der im Bleiniederschlag enthaltenen Farbstoffe behandelt man denselben auf dem Filter mit einigen Cubikcentimetern einer zweiprocentigen Potaschelösung; es nimmt dieselbe das etwa vorhandene Fuchsin, die *Carminsäure* (ammoniakalische Cochenille) und *Indigschwefelsäure* auf, wogegen *Campeche* und der Farbstoff der Ochsenzunge im Niederschlag zurückbleiben. Bei dem natürlichen Wein nimmt die alkalische Flüssigkeit eine gelbliche oder eine sehr schwach grüngelbe Färbung an. Zur Prüfung derselben auf einen Fuchsingehalt säuert man schwach mit Essigsäure an und behandelt dann mit Amylalkohol, der, wenn Fuchsin vorhanden, eine rosenrothe Farbe annimmt, jedenfalls aber noch im Spectroskop auf die charakteristischen Absorptionsstreifen des Fuchsins zu untersuchen ist. Das nach der Behandlung mit Amylalkohol in der Flüssigkeit etwa vorhandene carmin- und indigschwefelsaure Kalium wird durch Zu-

(1) Monit. scientif. [3] 7, 990. — (2) Chem. News 38, 16. — (3) Compt. rend. 84, 348.

satz von einigen Tropfen Schwefelsäure zersetzt und von den nun frei gewordenen Säuren die Carminsäure durch abermalige Behandlung der Flüssigkeit mit Amylalkohol von diesem aufgenommen, sie ist dann leicht durch das Spectroskop zu identificiren; ihr Spectrum zeigt zwei dunkle Absorptionsstreifen, von denen der eine im Grüngelben zwischen den Linien D und E liegt, der andere fast mit der Linie E zusammenfällt, noch ein dritter, weniger entwickelter Streifen ist zu beobachten im Blau. Wenn der betreffende Wein sehr viel Cochenillefarbstoff enthält, so färbt sich die Potaschelösung sofort roth und kann unter Umständen unmittelbar zur spectroskopischen Untersuchung dienen. Die in Amylalkohol unlösliche Indigschwefelsäure verräth sich, nachdem die Cochenille entfernt, durch die blaue Farbe der zurückbleibenden Flüssigkeit und zeigt, im Spectroskop untersucht, einen charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen C und D. Zum Nachweis des im Niederschlag gebliebenen Campechefarbstoffs nimmt man denselben mit den natürlichen Farbstoffen des Weines mit einer zweiprocentigen Schwefelkaliumlösung auf und zieht ihn aus dem Filtrat aus. Einfacher ist es, einige Cubikcentimeter des betreffenden Weines mit etwas gefälltem Kalkcarbonat unter Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Kalkwasser zu erwärmen und zu filtriren; bei Anwesenheit von Campeche zeigt dann das Filtrat statt einer grünlichgelben eine schön rothe Farbe, die im Spectroskop mit der für Campeche zu indificiren ist. Der Farbstoff der Ochsenzunge wird dem Bleiniederschlag nicht durch Schwefelkalium entzogen, wohl aber nachdem der Niederschlag zuvor mit kochendem Wasser ausgewaschen durch Alkohol, der durch ihn sich roth färbt und sodann im Spectroskop einen breiten Absorptionsstreifen zeigt.

V. Griefsmayer (1) hat eine Untersuchung auf *Weine* durch Vergleichung der Niederschläge von Traubensaft mit einer Anzahl von Reagentien mit derjenigen derselben Reagentien und den betreffenden Weinsorten angestellt.

(1) Dingl. pol. J. **228**, 531.

W. Stein (1) hat einige *Producte einer Fabrik für Weinmaterialien* untersucht und gefunden, dafs eine rothe Weinfarbe aus dem Farbstoff der Blüthen von Malva arborea, eine zweite aus rohem arsenikfreiem Fuchsin, dem sogenannten Naphtabraun bestand. In einem dritten zum Grünfärben bestimmten Product functionirte Jodgrün im Verein mit Caramel als „*Moselgrün*."

Nach A. Baudrimont (2) unterscheidet sich mit *Fuchsin gefärbter Wein* sehr leicht dadurch von natürlichem, dafs ein Tropfen desselben nach einiger Zeit auf der Haut einen intensiv rothen Fleck erzeugt, der nicht durch Waschen mit Wasser zu entfernen ist, wogegen natürliche Weinflecken leicht auf der Haut zu beseitigen sind.

Zur sicheren Entdeckung von *Fuchsin im Wein* schlägt Cotton (3) vor, denselben zu filtriren, das abgetropfte Filter in die leeren Weinflaschen zurückzubringen und daselbst mit Aether, Ammoniak und Essigsäure in der gewöhnlichen Weise zu behandeln, wodurch, sofern das im Wein enthaltene Fuchsin unlöslich geworden und an den Flaschenwandungen adhärirt oder im Wein suspendirt war, seine Gegenwart durch eine intensiv rothe Farbe verräth. Das Verfahren soll in fast allen Fällen, wo Fuchsin dem Wein zugesetzt worden, sicherer zum Ziele führen, als die Untersuchung des Weines selbst. Zur Identification des Fuchsins wird dann noch eine Vorschrift zu dessen Umwandlung in Anilingelb gegeben.

A. Béchamp (4) verfährt zur *Erkennung von Fuchsin* in gefärbtem, von den Weinfälschern häufig verwandten *Caramel* wie folgt. Er löst 10 g der Substanz in 100 ccm Wasser, fällt mit Bleilösung unter Zufügung von $^1/_{10}$ ihres Volumens Ammoniak so lange, als der Niederschlag roth ausfällt; nachdem derselbe mit Wasser gut ausgewaschen, zersetzt man ihn in Wasser, suspendirt mit Schwefelwasserstoff und scheidet durch Filtration vom ausgeschiedenen Schwefelblei, welches man aus-

(1) Dingl. pol. J. **224**, 329. — (2) Compt. rend. **84**, 1246. — (3) Bull. soc. chim. [2] **27**, 154. — (4) Compt. rend. **84**, 131.

wäscht, bis das Filtrat farblos geworden. Das weinrothe Filtrat färbt keine Seide und liefert mit Alaun und Soda versetzt einen weinrothen Lack. Das Schwefelblei dagegen enthält sämmtliches Fuchsin, welches ihm durch Kochen mit 90grädigem Alkohol zu entziehen ist. Nach Verdampfen der alkoholischen Lösung kann dasselbe dann leicht durch sein Färbevermögen gegen die Seide charakterisirt werden. Nach einem zweiten Verfahren, wolches sich auf die durch Barytwasser zu bewirkende Entfärbung von Fuchsinlösungen gründet, versetzt man 20 bis 25 ccm Wein mit concentrirtem Barytwasser bis zu stark alkalischer Reaction und bringt, nachdem das Ganze einige Minuten im Wasserbade erwärmt, auf ein Filter, wäscht mit etwas barythaltigem Wasser aus und sondert das gelblichbraune Filtrat in zwei ungleiche Theile; den kleineren Theil säuert man mit Essigsäure an und beobachtet, wenn er kein Fuchsin enthält, eine Entfärbung, wogegen er bei einem Fuchsingehalt mehr oder minder intensiv roth wird und Seide anfärbt. Den gröfseren Theil des Filtrats behandelt man mit dem dreifachen Volumen Aether, durch den das etwa vorhandene Fuchsin vollkommen aufgenommen wird; diese ätherische Lösung mit einer Spur Essigsäure versetzt und bis nahe zur Trockne verdampft läfst, wenn Fuchsin vorhanden war, einen rothen Rückstand, der in Wasser gelöst Seide färbt.

Houdard (1) veröffentlicht eine Reihe von *Analysen* der besseren französischen *Weine* aus verschiedenen Jahrgängen.

E. Jungfleisch (2) hat beobachtet, dafs die bei der *Weinsäurefabrikation* häufig auftretende Bildung grofser Mengen von *Traubensäure* begründet ist in dem Gehalt der betreffenden Laugen an metallischen *Sesquioxyden,* namentlich Thonerde und Eisen, die, wenn sie nicht durch Schwefel- oder Phosphorsäure gesättigt sind, bei der Verdampfungstemperatur der Lauge die verwandte Weinsäure zum Theil in die active Weinsäure, zum Theil in eine sehr schwer krystallisirende inactive Weinsäure

(1) Bull. soc. chim. [2] **27**, 551. — (2) Compt. rend. **85**, 805.

und dann in die schon längst unter diesen Umständen beobachtete Traubensäure umwandeln.

Nefsler (1) empfiehlt zum Schutz des *Weines* gegen die *Schimmel* bildenden Keime der Atmosphäre, denselben mit Holzstückchen zu überstreuen, die vorher mit geschmolzenem Paraffin, dem 2 Proc. *Salicylsäure* zugesetzt sind, getränkt wurden. So behandelte Weine haben in offenen Flaschen stehend vier Wochen lang sich unverändert erhalten; mit Kahn schon überzogener Wein soll behufs Tödtung der Pflänzchen mit einer dünnen Schicht Alkohols übergossen und dann erst mit den getränkten Hölzchen überstreut werden.

C. O. Cech (2) berichtet, dafs *zerstofsene*, mit Aetheralkohol entfettete *Kaffeebohnen* mit Eiweifs vermischt und der Luft ausgesetzt nach mehreren Tagen in Folge von Viridinsäurebildung eine intensiv *grüne Farbe* liefern, die seit lange schon in einzelnen Familien Oberungarns als unschädliche grüne Farbe für Backwaaren Anwendung finde.

Nach Trojanowsky (3) wechselt der *Theobromingehalt des Cacao* zwischen 1,2 bis 4,6 Proc., daher die Kenntnifs seiner Zusammensetzung zur Beurtheilung eines Gemisches wie der *Chokolade* nicht zu verwerthen ist. Doch soll eine Chokolade nach Abzug des Zuckergehalts nicht viel über 3 Proc. Asche, nicht unter 40 Proc. Fett und nicht über 7 Proc. Amylum enthalten.

E. Heintz (4) hebt in einer Abhandlung über *Untersuchung von Cacao und Chokolade* hervor, dafs dieselbe zunächst sich auf eine mikroskopische Besichtigung und dann auf Bestimmung und Untersuchung der Asche, des Fettes, des Zuckers und der Stärke zu erstrecken habe. Charakteristisch für eine Beimengung von Schalen zum Cacao ist das Vorhandensein der von diesen herrührenden Spiralgefäfse, die zwar durch die Röstung und fernere Verarbeitung zum gröfsten Theil zerstört,

(1) Dingl. pol. J. **228**, 441. — (2) Dingl. pol. J. **228**, 331. — (3) Dingl. pol. J. **228**, 650. — (4) Arch. Pharm. [3] **10**, 506.

durch das Mikroskop aber immer noch eventuell nachzuweisen sind. — Die Asche von reiner Chokolade ist hellbraun, die der Schalen gelb bis braun; erstere ist in verdünnter Salzsäure löslich und liefert mit Ammoniak einen weifsen Niederschlag, letztere ist nicht ganz löslich und giebt mit Ammoniak einen gelblich gefärbten Niederschlag. Der Aschegehalt der Bohnen schwankt von 0,8 bis 4 Proc., der der Schalen von 3,5 bis 18,5 Proc. Selbstverständlich wird der Aschegehalt einer Cacaomasse durch Fett- und Stärkezusatz reducirt. Sogenannter entölter Cacao enthält 27 bis 37 Proc. Fett, höchstens 4 bis 5,5 Proc. Asche. Der Aschegehalt der Chokolade soll 1,5 bis 1,7 Proc. nicht überschreiten. Zur Bestimmung des Fettes digerirt man die Masse bei 30° mit Benzol und ermittelt den Verdunstungsrückstand; besteht derselbe aus reinem Cacaofett, so löst er sich in der Kälte bereits beim Schütteln mit der dreifachen Menge Aether, wogegen etwa zugesetzter Talg selbst in Mengen von 5 bis 10 Proc. nach anfänglicher Lösung doch sich krystallinisch wieder ausscheidet. Zur Bestimmung des Zuckers gelangt man durch ein etwa sechsmaliges Ausziehen der entfetteten und getrockneten Masse mit Wasser. Der eintretende Gewichtsverlust, abzüglich 4 bis 5 Proc. der in Lösung gegangenen Cacaomasse, repräsentirt die Menge des Zuckers (?). Den Stärkegehalt schätzt Heintz mit Rücksicht auf das beim Sieden mit Wasser eintretende geringe Aufquellen auf höchstens 1 Proc. Die eigenthümliche Form der Cacaostärke läfst stattgefundenen Zusatz fremder Stärke leicht durch das Mikroskop erkennen. Heintz beschreibt dann einen auf diese Thatsachen basirten systematischen Untersuchungsgang.

C. Scheibler (1) bespricht in der unten gegebenen Quelle den gegenwärtigen Stand der *Stärkemehlindustrie*.

M. Adlung (2) beschreibt das bei Halle befolgte Verfahren zur Fabrikation von *Weizenstärke*. Die Gröfse der Weizen-

(1) A. W. Hofmann, Entwicklung der chemischen Industrie **3**, 152. — (2) Dingl. pol. J. **224**, 304.

stärkekörner, zwischen der der Körner von Kartoffel- und Reisstärke liegend, erschwert deren Abscheidung auf dem bei der Kartoffelstärke zulässigen rein mechanischen Wege, macht aber die Anwendung von chemischen Agentien noch nicht, wie beim Reis, unumgänglich nothwendig. In Halle, woselbst die Fabrikation der Weizenstärke eine grofse Ausdehnung angenommen hat und ein gutes Product erzielt wird, scheidet man die Stärke von dem Kleber auf dem Wege der sauren Gährung. Das Nähere des Verfahrens, welches von bekannten Methoden im Princip nicht wesentlich abweicht, möge in der Abhandlung selbst nachgesehen werden.

Dunin von Wassowicz (1) berichtet über den Fall einer *Roggenmehlverfälschung* durch Weifsbohnenmehl.

Ueber die Zusammensetzung der namentlich in Nordamerika sehr verbreiteten *Bataten* (Convolvulus batatas (2)) und über die Zusammensetzung des *Mais* mit Rücksicht auf seine Verwendung als Fütterungspflanze bringt W. Johnson (3) Mittheilungen. Er fand in den Bataten :

Wasser	73,4
Eiweifskörper . .	1,3
Fett u. Wachs . .	0,3
Kohlenhydrate . .	23,0
Faser	1,0
Asche	1,0.

F. Heidepriem (4) erörtert die *Beziehungen* zwischen der *relativen Dichte und dem Stärkegehalt der Kartoffeln* und giebt zur Berechnung desselben aus dem spec. Gewicht eine neue Tabelle. Mit dem spec. Gewicht und der Trockensubstanz nimmt der Stärkegehalt regelmäfsig zu und zwar ist die Differenz zwischen Stärkegehalt und Trockensubstanz ungefähr überall 7,22.

N. Gayon (5) beobachtete, dafs der unter Gasentwickelung

(1) Arch. Pharm. [3] **11**, 513. — (2) Sill. Am. J. [3] **12**, 197, 202. — (3) Vgl. JB. f. 1850, 671. — (4) Landw. Vers.-Stat. **20**, 1. — (5) Dingl. pol. J. **226**, 324.

sich vollziehende *Gährungsproceſs*, wie er bei *Früchten*, die vom Stamme getrennt sind, noch durch lange Zeit beobachtet wird, vollständig *sistirt*, wenn man dieselben in einer Luft aufbewahrt die etwas Phenol, Chloroform, Aether oder Blausäure enthält. Es sollen sich auf diese Weise die Aepfel in einem Keller, in den von Zeit zu Zeit einige Tropfen Phenol eingeführt werden, bis zum Juli frisch erhalten.

L. Grandeau (1) folgert aus einer Reihe von Analysen über verschiedene *Hafersorten*, daſs der Nährwerth in keiner Beziehung zu dem spec. Gewicht derselben steht.

Lösecke (2) giebt eine vergleichende Zusammenstellung der Resultate von Ihm ausgeführter *Analysen von eſsbaren Pilzen*, unter Anfügung der Untersuchungsergebnisse über einige andere Nahrungsmittel.

A. v. Lösecke (3) theilt *Untersuchungsresultate von Kraftmehl, Malzextract* und anderweiter Ersatzmittel für Milch mit.

H. Schwarz (4) fand im Dampf einer Virginia-*Cigarre* mit Hülfe des Orsat'schen Apparats (5) 12 bis 12,8 Proc. Kohlensäure und 4,0 bis 4,76 Proc. *Kohlenoxyd* (6).

Im Laboratorium zu Asarun (Schweden) sind die in Schweden gebrauchten *Schnupftabaks*sorten untersucht und die Ergebnisse veröffentlicht (7). Der Aschegehalt bewegt sich von 9 bis 17 Proc. und die in warmem Wasser löslichen Bestandtheile betragen 50 bis 64 Proc.

Heizung und Beleuchtung.

Die von Pattinson (8) beobachtete Zerstörung des Mauerwerks an *Hohöfen* hat seinen Grund in *Eisenoxydconcre-*

(1) Dingl. pol. J. **226**, 560. — (2) Dingl. pol. J. **228**, 329. — (3) Arch. Pharm. [3] **10**, 415. — (4) Dingl. pol. J. **226**, 365. — (5) JB. f. 1876, 1048. — (6) Vgl. Vohl, JB. f. 1875, 885. — (7) Dingl. pol. J. **225**, 615. — (8) Dingl. pol. J. **228**, 478.

tionen, welche es unregelmäfsig durchsetzen. Der zu gleicher Zeit darin gefundene Kohlenstoff wird offenbar durch die von Bell (1) beobachtete Reaction angehäuft. Eine aus der Nähe des Rostes genommene Probe des Mauerwerks war sehr reich an alkalischen Salzen und von hygroskopischer Beschaffenheit. Sie erwies sich als ein Aluminium-Kalium-Natriumsilicat. Auch die kohlehaltige (obere) Schicht war reich an Alkalien; es empfiehlt sich daher, zu Hohöfen nur sehr dichte und möglichst eisenfreie Steine zu verwenden.

F. Fischer (2) bespricht in mehreren Abhandlungen die bisher zu *thermometrischen* und *pyrometrischen* Zwecken in Anwendung gebrachten *Apparate und Verfahrungsarten*. Er empfiehlt besonders das von Ihm etwas modificirte Weinhold'sche (3) calorimetrische Pyrometer und das Siemens'sche (4), auf Messung des elektrischen Leitungswiderstands sich gründende Pyrometer.

Randal (5) beschreibt als *Thermostat* ein Instrument, welches gestattet, die Temperatur einer durch einströmenden Dampf erwärmten Flüssigkeit constant zu erhalten. Es steht zu dem Zweck unmittelbar über dem zu erwärmenden Behälter das in die Rohrleitung eingeschaltete Drosselventil in Verbindung mit der Stange eines leicht verschiebbaren Kolbens, der seinerseits das obere Ende einer dünnwandigen, cylindrischen, in die zu erwärmende Flüssigkeit eintauchenden Röhre abschliefst. Da nun diese Röhre mit einer Flüssigkeit mit starkem Ausdehnungscoëfficienten gefüllt ist, so wird der Kolben mit zu- und abnehmender Temperatur der umgebenden Flüssigkeitsmasse steigen und sinken und dadurch das Drosselventil entsprechend sich mehr schliefsen oder öffnen.

B. Cailletet (6) hat die *Verbrennungsproducte eines Schwefelofens* demselben zum Zweck der Analyse mit Hülfe eines Apparats entnommen, der es gestattete, das hoch erhitzte, eventuell

(1) JB. f. 1871, 266. — (2) Dingl. pol. J. 225, 272. — (3) JB. f. 1876, 1152. — (4) JB. f. 1875, 49. — (5) Dingl. pol. J. 224, 478. — (6) Compt. rend. 85, 955.

dissociirte Gasgemisch durch rasche Abkühlung gegen Wiedervereinigung im Aspirationsrohr zu schützen. Er fand so in einem dem weifsglühenden Heerd entzogenen Gasgemisch aufser 1,04 Proc. CO_2, 82,50 Proc. N, noch 13,15 Proc. freien Sauerstoff neben 3,31 Proc. CO. Aufserdem enthielt diese O- und CO-haltige Flamme auch noch grofse Quantitäten fein vertheilten Kohlenstoff. Dieses unter einen Dampfkessel weiter geführte Dampfgemisch verbrannte auch dort noch im Contact mit den ziemlich kalten Kesselwandungen unvollkommen, denn es enthielten die Kamingase neben 7,65 Proc. O noch 3,21 Proc. CO. Läfst man aber dieses Gasgemisch, um seine Bewegungsgeschwindigkeit zu vermindern, über ein kleines Rostfeuer weg in einen weiten Ofenraum (zum Glühen von Blechtafeln bestimmt) eintreten, so verbrennt auch selbst dieses stark verdünnte Gemisch vollständig.

A. Terreil (1) hat beobachtet, dafs die Oberfläche des eisernen *Stabes eines Ventils* in dem Canal eines *Siemensofens* unter dem Einflufs der stark erhitzten Generatorgase nach kurzer Zeit sich mit einer ziemlich dicken Schicht, fast lediglich aus wasserfreiem *Eisenoxydul* bestehend, überzog; die schwarze staubförmige Masse zeigte sich noch untermengt von magnetischem Oxyduloxyd und Spuren von Schwefeleisen. Daubrée (2) bestätigt die Regelmäfsigkeit dieser Erscheinung an allen Eisentheilen und den mit sehr hoher Temperatur geführten Siemensöfen; sie tritt selbst auf, wenn das Eisen von feuerfestem Thon umschlossen ist.

Berg und Nepp (3) beschreiben einen *Knochenbrennofen* mit Retorten.

A. Müller (4) behandelt die Frage der *Kohlenoxydvergiftung bei Luftheizung.*

F. Fischer (5) hat die Zusammensetzung der *Rauchgase eines Potascheofens* untersucht.

(1) Compt. rend. **84**, 1398. — (2) Compt. rend. **84**, 1399. — (3) Dingl. pol. J. **223**, 629. — (4) Arch. Pharm. [3] **11**, 289. — (5) Ber. 1877, 1510.

Die JB. f. 1876, 14 besprochene Abhandlung von K. Heumann, betreffend die *Theorie leuchtender Flammen*, ist auch anderen Orts zum Abdruck (1) gekommen.

F. Carré (2) hat gefunden, dafs Kalium- und Natriumsalze zur Imprägnirung der *Kohle für elektrisches Licht* verwandt die Länge des elektrischen Flammenbogens mindestens verdoppeln, ihn ruhig machen und das Licht im Verhältnifs von 1,25 : 1 verstärken. Kalk, Magnesia und Strontian färben das Licht und erhöhen dessen Intensität im Verhältnifs von 1,3 oder 1,5 : 1. Eisen und Antimon steigern die Lichtintensität auf 1,6 bis 1,7; Borsäure schützt die Kohle gegen zu rasches Verbrennen, doch ohne die Lichtintensität zu erhöhen. Er findet ferner, dafs die künstlich mit Hülfe von Syrup, Gummi, Gelatine, Harzen u. s. w. hergestellte Kohle, zuvor vermengt mit den genannten Substanzen, der geschnittenen und nachträglich imprägnirten Retortenkohle vorzuziehen ist.

Gauduin (3) hat im Verein mit Gramme eine Reihe von Substanzen mit der zur Erzeugung von *elektrischem Licht* dienenden Kohle gemengt und ihren Einflufs auf den zu erzielenden *Lichteffect* untersucht; da Sie jedoch gefunden, dafs alle Zusätze zur Kohle zu störender, lästiger Rauchbildung Anlafs geben, haben Sie das Verfahren als technisch nicht verwendbar verlassen.

Archereau (4) mengt die für *elektrisches Licht* dienende Kohle vor der Comprimirung zu Stangen mit Magnesia und erzielt dadurch eine Steigerung der Intensität sowohl, als auch der Beständigkeit des mit solcher Kohle erzeugten elektrischen Lichtes.

In der unten gegebenen Quelle (5) wird über erfolgreiche Versuche berichtet, die mit der *elektrischen Kerze* Jablochkoff's auf den West-India-Docks angestellt wurden.

(1) Dingl. pol. J. **222**, 195; **225**, 450 und 589. — (2) Compt. rend. **84**, 346. — (3) Compt. rend. **84**, 218; Dingl. pol. J. **224**, 227. — (4) Compt. rend. **84**, 187. — (5) Chem. News **35**, 238, 262.

F. Steinmann (1) beschreibt eine von Ihm nach dem System von Müller und Fichet erbaute *Gasfeuerung*, die mit 1 kg magerer Steinkohle 8 kg Wasser zur Verdampfung bringt. Wesentlich ist für die Oeconomie dieser Heizungsweise die Continuität des Betriebs.

Scheib u. Co. (2) beschreiben und erläutern durch Zeichnung eine von Ihnen angenommene Methode zur *Pfanneneinmauerung*; Sie hängen die Pfanne, um die theilweise Untermauerung derselben zu umgehen, vermittelst einiger an die Zange angenieteter Lappen in der Ummauerung frei auf, legen den Rost direct unter die Pfanne und lassen die Feuergase durch sechs um die ringförmige Peripherie des Heerdraums symmetrisch vertheilte Züge nach einem gemeinschaftlichen Fuchs abziehen. Diese Züge sind, um gleichmäfsigen Zug zu erzielen, von um so gröfserem Querschnitt, je weiter sie vom Kamin abliegen; es soll durch diesen gleichmäfsigen Abzug der Feuergase, wenn der Rost genügend tief liegt, der Pfannenboden geschont werden und der Siedeprocefs rascher von Statten gehen.

Ten-Brink (3) hat eine *rauchverzehrende Feuerung für Dampfkessel* construirt, die durch eine höchst sinnreiche Vorrichtung, durch Zufuhr eines Theils der Verbrennungsluft über den Rost, innige Mischung derselben mit den Feuergasen und deren rauchfreie Verbrennung erzielt.

Ein *Puddelofen* von Casson-Dormoy (4) wurde beschrieben. — An derselben Stelle, S. 162, sind Mittheilungen über die *Herstellungskosten von Siemensöfen* gemacht.

Godfrey und Howson's (5) *Puddelofen* wird beschrieben.

B. Bouniard's (6) *Frischofen* ist in unten stehender Quelle beschrieben.

F. Capitaine (7) beschreibt ausführlich einen *Schmelzofen für chemische und metallurgische Zwecke*.

(1) Dingl. pol. J. **223**, 39. — (2) Dingl. pol. J. **224**, 161. — (3) Dingl. pol. J. **224**, 245. — (4) Dingl. pol. J. **226**, 160. — (5) Dingl. pol. J. **224**, 292. — (6) Dingl. pol. J. **226**, 398. — (7) Dingl. pol. J. **224**, 295.

H. Bunte (1) kommt durch Seine Studien über die *Reinigung des Leuchtgases* zu dem Schlufs, dafs dieselbe hauptsächlich durch das bei der Destillation der Steinkohlen entstehende Ammoniak bewirkt werden müsse. Da das direct resultirende Ammoniakwasser jedoch zu verdünnt ist, so empfiehlt Er die vorangehende Concentration desselben mit Hülfe der Apparate von Hills und Solvay (2) und eine mehrfach wiederholte Regeneration der Ammoniakflüssigkeit, deren einmalige Anwendung eben nicht genügt, um die auftretenden Kohlensäure- und Schwefelwasserstoffmengen überhaupt binden zu können. Um jedoch die bei der Regeneration eintretende Umsetzung zwischen Schwefelkohlenstoff und Schwefelammonium zu Schwefelcyanammonium zu vermeiden, ist es zweckmäfsig, die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs und Abscheidung des Schwefels durch Eisenoxyd vorangehen zu lassen. Endlich wird empfohlen, das aus der Hydraulik und dem Condensator gesammelte Gaswasser von dem zur Reinigung bestimmten vollkommen zu trennen und um seinen schwachen Ammoniakgehalt auszunutzen den letzten Scrubber damit zu berieseln.

Nach einer Untersuchung von S. Humpidge (3) über das *Londoner Leuchtgas* enthält dasselbe zwar beträchtliche Mengen durch Schwefelsäure absorbirbarer schwerer Kohlenwasserstoffe, dagegen nicht, wie das von Berthelot (4) untersuchte Leuchtgas, Benzoldampf; seine Beschaffenheit ist im Allgemeinen eine schlechtere, als wie sie früher durch Frankland (5) ermittelt wurde, wogegen die daraus erzielte Lichtmenge in Folge rationeller construirter Brenner eine gröfsere geworden ist.

H. Schwarz (6) empfiehlt zur *Reinigung des Leuchtgases von Theernebeln*, an Stelle von Scrubbern das Gas in Ventilatortrommeln einzuführen, in denen rasch rotirende siebartige Flügel die Theerbläschen zerreifsen und gegen die Ventilatorhülle schleudern sollen.

(1) Chem. Centr. 1877, 185. — (2) JB. f. 1876, 1102. — (3) Chem. Soc. J. 1877, 1, 621. — (4) JB. f. 1876, 964 u. 1162 und dieser JB. S. 1215. — (5) JB. f. 1851, 723. — (6) Dingl. pol. J. [illegible], 305.

Berthelot (1) fand im Verlauf Seiner weiteren (2) Untersuchungen über den *Benzolgehalt des Pariser Leuchtgases*, daſs Benzol in demselben nur auftritt, wenn es aus geeigneten Kohlen bei heller Rothglühhitze erzeugt ist, dagegen nicht, wenn es bei Dunkelrothgluth aus Bogheadkohlen, Schiefern oder Harzen hergestellt wird. Er bedient sich zur Absorption des Benzols rauchender Salpetersäure, die bei der kurzen Einwirkungsdauer das Benzol vollständig nitrirt, das vorhandene Aethylen aber fast ganz intact läſst. Die Polymeren des Aethylens entzog Er dem Leuchtgas durch eine vorausgehende Behandlung mit Schwefelsäuremonohydrat (H_2SO_4, H_2O), bestimmte dann durch eine Verbrennung den gesammten Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des bleibenden Gasgemisches, entzog demselben durch rauchende Salpetersäure das Benzol und bestimmte abermals durch Verbrennung den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Gasrestes. Die Differenz dieser beiden Ergebnisse führte ziemlich genau zu dem gleichen Resultat, wie es durch Salpetersäure gewonnen würde, wenn man das hierdurch absorbirte Gas als Benzol in Rechnung führte. Er fand so nahezu 3 Proc. Benzoldampf.

Zur Bestimmung des *Schwefels im Leuchtgas* läſst Poleck (3) dasselbe auf bromirte Natronlauge einwirken und bestimmt die gebildete Schwefelsäure.

Church und Davis (4) haben gefunden, daſs in mit *Gas* erleuchteten Räumen lederne *Einbanddecken* durch die entwickelte schweflige Säure, die absorbirt wird und in Schwefelsäure übergeht, in ziemlich kurzer Zeit *zerstört* werden.

Fronmüller (5) glaubt die *schädlichen Wirkungen der Leuchtgasfabriken* auf ihre Umgebungen als mehr oder minder illusorisch bezeichnen zu müssen; das Kohlenoxyd, die Kohlensäure und der Schwefelkohlenstoff (?) der Schornsteine derselben (der Ruſs wird ganz vergessen) seien unschädlich, eben so

(1) Compt. rend. 84, 571. — (2) JB. f. 1876, 1162. — (3) Ber. 1877, 2225. — (4) Chem. News 36, 179, 227. — (5) Dingl. pol. J. 225, 223.

die Ausdünstungen des Retortenhauses (bekanntlich entwickeln die glühenden, mit Wasser gelöschten Koks schwefelhaltiger Steinkohlen erhebliche Mengen von Schwefelwasserstoff!). Das ammoniakalische Wasser der Gasometer können höchstens, wenn die betreffenden Bassins undicht seien, für die umliegenden Brunnen gefährlich werden und Explosionsgefahr sei überhaupt nicht vorhanden. Er scheint bei der etwas naiven Aufzählung der verschiedenen Mifsstände, welche eine Gasanstalt für ihre Umgebung im Gefolge hat, auffallender Weise die an den Wiedererlebungsprocefs der Reinigungsmasse sich knüpfenden Consequenzen ganz übersehen zu haben; denn bekanntlich entwickeln sich hierbei reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, welche die Umgebung auf weite Entfernung, namentlich in der Richtung des wehenden Windes, verpesten; Fronmüller hält diesen Umstand wohl auch für „unangenehm, aber doch nicht für gesundheitsgefährlich.“ (?)

L. Ramdohr (1) beschreibt eine von Liegel construirte *Gasfeuerung für Retortenöfen*, die sich von den bisherigen derartigen Einrichtungen dadurch sehr vortheilhaft unterscheiden soll, dafs die Schlacke in der Nähe des unteren schmalen horizontalen Eintrittsspaltes für die Verbrennungsluft des Generators sicher zur Schmelzung kommt, wodurch allerdings die Sicherheit des Betriebs wesentlich gefördert wird. Es werden Constructionsdetails und Betriebsergebnisse mitgetheilt.

Nach T. Wills (2) enthält die von der englischen Nordpolexpedition in 81°44′ nördlicher Breite, 65°3′ westlicher Länge (Greenwich) entdeckte *Steinkohle* ungefähr 77 Proc. Kohlenstoff, 5 Proc. Wasserstoff und weniger als 1 Proc. Schwefel; sie ist bituminös.

W. v. Batty (3) verwendet die *Kohle* der Gasretorten und den kohligen Rückstand von der Petroleumraffination zum Heizen von *Kupolöfen*. Die zu dem Zweck in Staubform gebrach-

(1) Dingl. pol. J. **223**, 485. — (2) Dingl. pol. J. **226**, 642. — (3) Dingl. pol. J. **224**, 105.

ten Materialien werden durch den Gebläsewind in den Ofen eingeführt, wodurch innerhalb der Schmelzzone eine kräftige neutrale, beziehentlich reducirende, überhaupt leicht zu regulirende Flamme erzielt wird. Das Eisen wird wärmer und kohlt sich leichter, die Schlacke wird durch die hohe Temperatur flüssiger und an den Düsen tritt keine Nasenbildung ein, endlich soll der Metallverlust ein geringerer sein.

A. Patera (1) fand den *Phosphorgehalt der Coaks* aus Mährisch-Ostrau zu 0,052 und 0,024 Proc. Er verglich dann damit den Phosphorgehalt der verschiedenen Holzkohlen und fand durch Untersuchung der Asche derselben unter der Annahme, daſs der Aschengehalt des Holzes durchschnittlich 1 Proc. und das Ausbringen an Kohle aus den verschiedenen Hölzern 20 Proc. betrage, folgende Resultate :

Buchenholzkohle	0,1485
Tannen- und Fichtenholzkohle	0,1078
Föhrenkohle	0,1605
Kiefernkohle	0,0995.

Die unten gegebene Quelle (2) bringt aus dem berg- und hüttenmännischen Jahrbuch 1876, S. 340 eine Zusammenstellung der Untersuchungsresultate über *Zusammensetzung und Heizkraft bömischer Braunkohlen und Coaks.*

Villot (3) veröffentlichte die Resultate einer Reihe von Ihm angestellter Analysen von *spanischen Ligniten.*

W. Thomas (4) hat die *Braunkohle* von Bovey in Devonshire, sowie auch das Erdharz derselben auf die *eingeschlosenen Gase* untersucht und gefunden, daſs bei 50° Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser, Sauerstoff und Stickstoff, bei höherer Temperatur Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n}, bei einigen selbst Mercaptan und Allylsulfid auftreten. Die Zersetzung der Kohle beginnt bei 185°, die des Harzes bei 120° unter gleichzeitiger Schmelzung. Aus dem Vorkommen von geschwefelten

(1) Dingl. pol. J. **225**, 403. — (2) Dingl. pol. J. **224**, 225. — (3) Dingl. pol. J. **226**, 643. — (4) Chem. News **35**, 249.

organischen Körpern glaubt Thomas schließen zu dürfen, daß die Bildung der Pyrite in den Steinkohlen nicht durch Reduction aus Eisenoxydulsulfat, sondern zum Theil auf Kosten des Schwefels jener Substanzen stattgefunden habe.

Gerland (1) hat vergleichende Versuche über den *Heizwerth* der Habichtswalder und Böhmischen *Braunkohlen* angestellt.

In Nordamerika verarbeitet man den reichlich fallenden Anthracitstaub gemischt mit 10 Proc. gepulvertem Pech durch Pressen bei 300° zu sehr werthvollen *Briquets* (2).

F. Weil (3) macht Mittheilungen über ein von Ihm untersuchtes *Petroleum aus Egypten*, wonach dasselbe im wesentlichen Unterschied von dem amerikanischen weder Petroleumessenzen, noch auch das gewöhnliche Brennöl von 0,8 spec. Gew. enthält und eine bei weitem höhere Dichte als jenes besitzt, doch liefert es bei der Destillation ein vortreffliches Schmieröl und eignet sich im rohen Zustand, seiner geringen Feuergefährlichkeit wegen, besonders zum Heizen von Dampfkesseln.

Martius (4) verbreitete sich in einem längeren umfassenden Vortrag über die *chemische Industrie auf der Ausstellung zu Philadelphia*. Wir entnehmen demselben, der theilweise auch in die unten angegebene Quelle übergegangen ist, folgende Daten über die *Petroleumindustrie*. Der Petroleumdistrict Nordamerikas erstreckt sich in einer Länge von 1100 km und einer Breite von 30 km parallel zum Alleghanygebirge durch die Staaten Tennessee, Kentucky, Ohio, West-Virginia, Pennsylvanien und New-York bis hinauf nach Canada. In mehreren sich folgenden, von einer undurchdringlichen Schieferlage überdeckten Sandsteinschichten findet sich das Oel und zwar am reich-

(1) Dingl. pol. J. 226, 432. — (2) Dingl. pol. J. 226, 552. — (3) Monit. scientif. [3] 7, 295. — (4) Aus Sitzungsber. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes in Dingl. pol. J. 225, 504. Ein von F. A. Walker herausgegebener, der Redaction zugegangener Bericht über die *chemische Industrie* auf der Ausstellung in *Philadelphia* soll im nächsten JB. berücksichtigt werden. *F.*

lichsten in der tiefsten Steinschicht, die in Nordpensylvanien nur 25 m unter der Oberfläche liegt, gegen Südwesten aber bedeutend sich senkt. Diese Oel führenden Schichten sind nun seit 1849 durch nicht weniger als 10499 Brunnen erschlossen worden, von denen die 3572 noch im Betrieb befindlichen 1875 täglich 38250 hl Rohpetroleum lieferten. Grofsartige Transportvorrichtungen, unterstützt durch ein 640 km langes, die Oeldistricte mit der Bahnlinie verbindendes Rohrnetz vermitteln den Materialverkehr dieser Gegend mit der Küste. Die Reinigung des Rohpetroleums erfolgt zum gröfsten Theil in den Vereinigten Staaten in eigenen Raffiniranstalten, 50 bis 60 an der Zahl. Aufser dem werthvolleren, für Beleuchtungszwecke dienenden wasserhellen, wenig riechenden Petroleum werden durch die Raffinirung noch abgeschieden : das bei 0° siedende *Cymogen*, das insbesondere zur Eiserzeugung verwendet wird; ferner das *Rhyolan*, bei 18° siedend, welches wissenschaftlichen und medicinischen Zwecken dient; dann das *Gasolan* findet Anwendung in Gasmaschinen und zur Steigerung der Leuchtkraft des gewöhnlichen Kohlengases; dann *Naphta*, sie dient zum Brennen in Ofen- und Strafsenlampen, für Reinigungs- und Färbereizwecke; endlich ein sogenanntes *Benzin*, welches in der Färberei, Malerei, zur Fabrikation von Wachstüchern, Kautschukwaaren u. s. w. Verwendung findet. Aufserdem wird noch als letztes Destillat ein nicht frierendes, als Schmieröl verwandtes Product gewonnen. Martius giebt dann noch nähere statistische Daten über die Productionsverhältnisse.

Die Notiz von H. Morton über *Thallen* (1) ist auch in ein anderes Journal (2) übergegangen.

Von Sterling (3) in Boston ist eine *explosionssichere Erdöllampe* construirt worden.

(1) JB. f. 1876, 421. — (2) Monit. scientif. [3] 7, 74. — (3) Dingl. pol. J. 226, 110.

Fette, Harze, Theerproducte.

A. Schwalm (1) sowie D. Bieber (2) haben sich mit dem Nachweis der Verfälschungen des *Mandelöls* befaſst. Letzterer bedient sich dazu eines Gemisches von gleichen Theilen conc. Schwefelsäure, rother rauchender Salpetersäure und Wasser, mit welchem Gemisch (1 Thl. auf 5 Thl. Oel) *Mandelöl* ein schwach gelbliches Liniment, *Pfirsichkernöl* ein anfangs pfirsichblüthrothes, später dunkel orangefarbenes, *Sesamöl* ein anfangs blaſs gelbrothes, später schmutzig orangerothes und *Wallnuſsöl* ein etwas weiſseres Liniment als Mandelöl liefert.

Zur Prüfung von *Schmierölen* geben Hellwich, Wiederhold und Merz (3) Vorschriften.

K. Kraut (4) macht Mittheilungen über die Industrie der *Fettkörper* und des Glycerins.

Magnier de la Source (5) hat gezeigt, daſs zur Bestimmung der *Trockensubstanzen im Leim* das Eindampfen und Trocknen desselben im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden muſs, da sonst constante Resultate nicht zu erwarten sind.

Nach G. Dal-Sie (6) wird der *Pineytalg* erhalten durch Auskochen der Früchte von Valeria indica (Malabar) mit Wasser; er stellt eine gelbgrüne, bei 30° schmelzende Masse von 0,91 spec. Gew. dar und besteht aus einem Gemenge von 75 Thl. freier Palmitinsäure mit 25 Thl. Oelsäure. Durch Kochen mit Salpeterlösung, der Schwefelsäure zugesetzt worden, wird er entfärbt, so wie auch unter Einwirkung von Luft und Licht. Die aus ihm hergestellten Kerzen brennen besser als solche aus Talg und verbreiten beim Ausblasen keinen Geruch.

J. M. Eber (7) empfiehlt zur *Bleichung von Schellack* 10 Thl. desselben im zerkleinerten Zustand mit 4 Thl. krystallisirter Soda in 120 bis 150 Thl. Wasser in der Hitze zu lösen, zu

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **16**, 641. — (2) Daselbst, 643. — (3) Dingl. pol. J. **226**, 307. — (4) A. W. Hofmann, Entwicklung der chemischen Industrie **3**, 492. — (5) Dingl. pol. J. **224**, 460. — (6) Ber. 1877, 1381 (Corresp.); Dingl. pol. J. **226**, 109. — (7) Dingl. pol. J. **225**, 500.

filtriren und mit einer Lösung aus 10 Thl. Chlorkalk, 10 bis 12 Thl. krystallisirter Soda in 200 Thl. Wasser zu mengen. Das erkaltete Gemisch soll dann bis zu eben beginnender Abscheidung des Schellacks mit Salzsäure versetzt und nach 2 bis 3 Tagen, nachdem die Bleichung vollendet, durch concentrirte Salzsäure der gesammte Schellack ausgefällt werden. Die filtrirte Masse wird dann mit Wasser behandelt, worauf sie durch starkes Kneten einen schönen Seidenglanz annimmt.

Nach A. Setny (1) enthält der bei der Leuchtgasfabrikation aus Holz und Mineralöl entstehende Theer dieselben Producte wie der *Steinkohlentheer*, die auch entstehen beim Durchleiten des Bergöls durch eine mit Kohle angefüllte glühende Röhre.

Pflanzen- und Thierfaser; Färberei.

H. Müller (2) bringt in der unten gegebenen Quelle einen ausführlichen Bericht über Eigenschaften und technische Verwendung der *Pflanzenfaser*, mit besonderer Berücksichtigung der Textil- und Papierindustrie.

F. Lamy (3) macht Mittheilungen über das von F. Rhen befolgte Verfahren zur Erzeugung von *Naphtylamin-Grau-, -Mode und -Braun auf Baumwolle.* Die genannten Farben sind mit Ausnahme des Braun, welches das Endproduct der sie hervorrufenden Reaction darstellt, nicht schön und nicht haltbar, doch ist auch die Erzeugung von Naphtylamin-Braun eine schwierige und unsichere und soll dasselbe überdiefs auch nicht lichtbeständig sein. Zur Erzeugung des Brauns für Druck behandelt Lamy 1,56 kg zuvor geschmolzenes Naphtylamin bei 40° in einem emaillirten Gefäfs mit einem Gemenge von 1,35 kg Sal-

(1) Ber. 1877, 412. — (2) A. W. Hofmann, Entwicklung der chemischen Industrie 3, 1. — (3) Dingl. pol. J. 224, 325.

petersäure (spec. Gew. 1,3804) und 1,35 kg Wasser, erhitzt dann langsam zum Kochen, worin das Gemisch 40 Minuten erhalten wird und läfst in einem flachen Thongefäfs erkalten. Zur Bereitung der Farbe löst man 1,28 kg des so gewonnenen salpetersauren Naphtylamins in 0,96 kg Essigsäure (spec. Gew. 1,0583), rührt diese Lösung mit 4 l lauwarmer Stärkepaste (150 g pro l) an, fügt dann 70 g Kaliumchlorat (gelöst in 600 g heifsem Wasser) hinzu und versetzt, um durch ausgeschiedene Chlorsäure ein dunkleres Braun zu erzielen, unmittelbar vor dem Druck mit 80 g Kieselfluorwasserstoffsäure. Um ein Auskrystallisiren der Druckfarbe zu verhindern mufs sie 30 bis 40° warm angewandt und müssen die Druckwalzen vorgewärmt werden. Nach dem Druck ist ein allzuscharfes Trocknen zu vermeiden, auch soll die Dauer des Verhängens nicht 24 Stunden überschreiten. Hierauf passiren die Stücke eine kleine Rollenkufe, in die man 150 l Wasser mit je 60 g Kaliumdichromat und 45 g Salzsäure (spec. Gew. 1,1786) pro l eingetragen hat; sie kommen darauf zur Flufswäsche; daran schliefsen sich nun noch eine 20 Minuten andauernde Behandlung mit kalter Chlorlösung im Farbkessel, Haspeln, Behandeln mit kalter Ammoniaklösung (zur Entfernung von etwa noch vorhandener Säure), eine halbstündige Behandlung mit schwach alkalischer Seifenlösung bei 60°, Waschen, Trocknen und je nachdem das Weifs ausgefallen eine Schlufsbehandlung mit Dampf- oder Trockenchlor. — Ist neben dem Naphtylaminbraun noch mit Bleiorange gedruckt worden, so tritt unter Zusatz von Glaubersalz zum Chrombor in der erwähnten Rollenkufe eine etwas modificirte weitere Behandlung ein.

Zur Herstellung von *vegetabilischem Leder* (1) werden Baumwollen- oder andere Abfälle zunächst zu Watte von gleicher Dicke cardirt, die man auf einer erhitzten polirten Zinkplatte ausbreitet und mit einer Abkochung von Fucus bis zur Sättigung behandelt. Man führt die so hergestellten Tücher nach rasch

(1) Dingl. pol. J. 224, 241.

erfolgter Trocknung zwischen heifsen polirten Walzen durch, wobei man dem Product die gewünschte Dicke giebt. Die erhaltenen biegsamen Tücher werden dann mit gekochtem Leinöl bestrichen, an der Luft getrocknet, hierauf mit vegetabilischem Wachs bestrichen, durch heifse concentrirte Walzen und endlich zwischen polirten Walzen durchgeführt. Das Product kann wie gewöhnliches Leder behandelt werden und kommt auch als Leder in den Handel. Das Erzeugnifs soll bei der Fabrikation von Pferdegeschirr, zu Militärausrüstungen, sowie auch in der Buchbinderei und anderen Gewerben Verwendung finden.

Nach J. Clouet (1) erhält man *Celluloïd* durch Einführung eines stetig sich abwickelnden Papierbogens in ein Gemisch von 5 Thl. Schwefelsäure und 2 Thl. Salpetersäure, derselbe wird dann gut ausgewaschen, getrocknet und mit Campher gemischt und geprefst. Bis jetzt existirt in Newark (Nord-Amerika) nur eine solche Fabrik und soll in Stains bei St. Denis eine zweite errichtet werden. Das Product dient den mannigfachsten Zwecken, wie zu Billardkugeln, Schirmgriffen, Bruchbändern u. s. w., ist aber im hohen Grade feuergefährlich.

Die Gebrüder Hyatt (2) in Newark erzielen durch Einwirkung von Chemikalien auf Cellulose ein Product, welches sie als eine feste durchscheinende harte Masse gleichfalls als *Celluloïd* in den Handel bringen. Dasselbe wird weder von der Luftfeuchtigkeit noch von Säuren angegriffen, es besitzt eine mittlere Dichte von 1,5, läfst sich walzen, sägen, drehen, bei 145° auch kneten, ist in den zartesten Tönen und zwar ächt zu färben, ist dagegen in hohem Grade verbrennlich. Das Product findet in Amerika seit einigen Jahren schon eine ziemlich ausgedehnte Anwendung zur Herstellung von Schmucksachen, Billardkugeln, künstlichen Zähnen, Pferdegeschirr u. s. w.

Nach einer Notiz der Papierzeitung (3) besteht das *Celluloïd* aus einem Gemisch von Campher und Schiefsbaumwolle, welches

(1) Dingl. pol. J. **226**, 646. — (2) Dingl. pol. J. **224**, 341. — (3) Dingl. pol. J. **225**, 520.

man durch hydraulische Pressen in die gewünschte Form bringt und zugleich auf 65 bis 130° erhitzt.

C. Wurster (1) bespricht in längerer Abhandlung den Proceſs der *vegetabilischen Leimung des Papieres* und zeigt, daſs sie nicht, wie man bisher glaubte, auf eine Ueberdeckung der Papierfläche mit harzsaurer Thonerde zurückkommt, sondern daſs es lediglich fein vertheiltes Harz ist, welches die schützende Decke bildet. Es liefert die Lösung von harzsaurem Natron, nur mit der äquivalenten Menge von Alaunlösung versetzt, harzsaure Thonerde, die jedoch zum Leimen gänzlich ungeeignet ist; wogegen dieselbe, mit überschüssiger Alaunlösung behandelt, wie dieſs in der That in den Fabriken geschieht, unter Bildung von basischem Alaun sämmtliches Harz abscheidet und zwar in äuſserst fein zertheiltem milchigem Zustand, durch den es für den Leimungsproceſs besonders geeignet wird.

Er behandelt (2) dann in zwei folgenden Abhandlungen in eingehender Weise das Verfahren zur Darstellung des *harzsauren Natrons* und hebt unter Anderem hervor, daſs es hierbei wesentlich sei, möglichst viel sogenanntes freies Harz in dem flüssigen Natronsalz aufzulösen, damit dasselbe beim nachherigen Verdünnen der Harzseife mit Wasser in Milchform abgeschieden werde, während durch den ferneren Zusatz von Thonerdesulfat auch das harzsaure Natron unter Harzabscheidung zersetzt wird; doch besitzt die erstere durch Wasser abgeschiedene Harzmilch ein energischeres Leimungsvermögen, als die durch das Thonerdesulfat ausgeschiedene.

A. Tedesco (3) macht einige Bemerkungen zu der Abhandlung von Wurster über *Leimung des Papiers.*

L. Müller (4) bespricht in sehr eingehender Weise die zum *Bleichen des Papierstoffes* mit Chlorkalk befolgten Verfahrungsweisen.

(1) Dingl. pol. J. **226**, 75. — (2) Dingl. pol. J. **226**, 310 u. 381. — (3) Dingl. pol. J. **226**, 600. — (4) Dingl. pol. **226**, 422 und 544.

A. Abadi (1) giebt eine Vorschrift zum *Grau- und Schwarzfärben von Papier.*

Ein englischer Marineingenieur (2) hat die zufällige Beobachtung gemacht, daſs die Panzerplatten seines Schiffes an den Stellen, wo sie mit dickem braunem Papier beklebt waren, sich vollkommen frei von Inkrustationen erhielten; weitere Versuche haben die Beobachtung bestätigt und führten zur Patentnahme auf Papierbekleidung für Schiffsrümpfe.

J. Erfurt (3) giebt einige Recepte für die *Herstellung schwarzer Papiere.*

Nach H. Marriot (4) erzielt man vollkommene *Bleichung der entschälten Seide* mit gasförmiger schwefliger Säure wie folgt. Die durch ein Seifenbad genommene Seide hängt man noch feucht in der Schwefelkammer auf, verbrennt in dieser eine angemessene Menge Schwefel und schlieſst dann die Kammer auf 10 bis 12 Stunden. Die dann herausgenommene Waare wird mit Wasser gespült und um ihr die natürliche Geschmeidigkeit wieder zu geben mit einem schwachen Seifenbad behandelt. Die Bleichung mit einer Lösung von schwefliger Säure, wobei die Seide in eine mit der betreffenden Lösung gefüllte hölzerne Kufe bis zum völligen Weiſswerden unter wiederholtem Umwenden verweilt, soll vorzuziehen sein.

Aus einer längeren, dem Centralblatt für Textilindustrie durch Dingl. pol. J. entnommenen Abhandlung über *Seidenfärberei* (5) möge Folgendes hier Aufnahme finden. Es kommt die Seide im Handel vor : 1) als Rohseide mit ihrem natürlichen Ueberzug versehen, gelblich gefärbt; 2) als entschälte Seide mit weiſsem, sammetartigem Aussehen und 3) als halbgekochte (unvollkommen entschälte) Seide. Sollen nun zarte Farbenüancen erzielt werden, so verwendet man nur vollkommen entschälte und gebleichte Seide. Am Vortheilhaftesten erzielt man die Bleichung durch Einlegen der Seide in ein handwarmes Wasserbad,

(1) Dingl. pol. J. **224**, 560. — (2) Dingl. pol. J. **224**, 225. — (3) Dingl. pol. J. **226**, 484. — (4) Dingl. pol. **225**, 111. — (5) Dingl. pol. J. **224**, 99.

dem zuvor die geklärte Mischung von 3 Thl. Salzsäure, 1 Thl. Salpetersäure und ½ Thl. Braunstein zugefügt worden war. Die Flüssigkeit soll 4 bis 5 B. zeigen. Zu sehr empfindlichen Nuancen verwendet man von Natur weifse Seide, die man mit Umgehung des durch die Entschälung bewirkten Gewichtsverlustes geschmeidig macht, durch Behandlung der Seide in einem 25 bis 35° warmen schwachen Seifenbad; man schwefelt, wäscht und bringt die Waare dann in ein auf 80 bis 90° erwärmtes Bad von 800 Thl. Wasser und 6 Thl. gereinigtem Weinstein; nach 1½ stündigem Verweilen darin ist die Seide unter Volumvermehrung geschmeidig geworden und ist nach Waschung mit lauwarmem Wasser zur Annahme der zartesten Farbentöne geeignet. Zur Erzielung kräftigerer Farbentöne kann übrigens die rohe Seide direct Anwendung finden; es ist in diesem Falle nur die Hälfte der für gekochte Seide erforderlichen Farbmenge nothwendig, da die Temperatur der Farbflotte 25° nicht übersteigt und kann selbstverständlich keine Behandlung mit Seife eintreten. Häufig wird ein Strecken der Seide verlangt, wodurch der Faden dünner aber nicht schwächer werden soll; man erzielt diefs durch eichene Streckmaschinen, nachdem die Seide zuvor mehrere Stunden der Einwirkung einer handwarmen Seifenlösung ausgesetzt war. Das Beschweren der Seide erreicht man gewöhnlich bei der Färbeoperation, indem man sie tränkt mit Zucker, Eiweifs, Gummi, mineralischen, vegetabilischen Farbstoffen und insbesondere mit Gerbstoff. Man erzielt durch diese Substanzen Gewichtserhöhungen von 50 bis 100 Proc. Um die Seide krachend und rauschend erscheinen zu lassen, erfüllt man sie mit zum Theil sauren, zum Theil krystallisirten Substanzen, wie Weinstein-, Citronen-, Essigsäure, wie auch mit salzsaurem und schwefelsaurem Zinn. Bei Nähseide erreicht man einen besonders hohen Glanz durch starkes Drehen derselben nach dem Färben und Trocknen. Zum Färben der Seide in blauen, violetten, grünen und carmoisinrothen Tönen dienen jetzt fast ausschliefslich Anilinfarben. Zum Färben mit Fuchsin löst man dasselbe vollkommen in Wasser oder Weingeist und setzt den Farbstoff nach und nach dem Bade, einer Seifenlösung, unter gleichzeitiger Erwärmung

zu, bis die gewünschte Nüance erreicht ist, dann wird herausgerungen und die Waare durch ein mit Weinsteinsäure schwach angesäuertes lauwarmes Wasserbad gezogen. Durch Zusatz von Pikrinsäure erzielt man Gelbstich, durch Zusatz von Anilinblau Blaustich. Scharlach, Ponceau und Hochroth erhält man durch geeignete Verbindungen von Fuchsin mit Pikrinsäure oder Korallin mit und ohne Anwendung von Ammoniak. Daneben behauptet sich aber immer auch noch in der Seidenfärberei die Cochenille, die durch passende Anwendung von Säuren und Zinnbeize verschiedene Töne giebt. Zu Rosa und Carmoisin, sowie Violett und Lila finden Persio und Orseille nur selten noch Anwendung, hauptsächlich wird jetzt Methylviolett verwandt, das beim Färben mit Fuchsin behandelt wird; doch wird dieser Farbstoff aus neutralem Bad gefärbt, während man für gewöhnliche Sorten Anilinblau schwach saure Bäder anwendet. Das Nicholson- oder Alkaliblau verlangt ein alkalisches Wasserglasbad, die grünlichblau oder farblos daraus hervorgehende Seide zieht man durch ein mit Schwefelsäure angesäuertes, auf 40° erwärmtes Wasserbad. Etwas Alaunzusatz führt hier zu einem grünstichigen Blau. Wird dem alkalischen Bad ein grösserer Wasserglaszusatz gegeben, so resultirt ein Blau mit Rothstich. Uebrigens kommt neben dem Anilinblau auch noch das Berlinerblau, das Sächsischblau, oder das Küpenblau in der Seidenfärberei zur Anwendung, hauptsächlich aber als Untersatz für dunkles Anilinblau und für Grün. Zum Gelbfärben der Seide dient am bequemsten Pikrinsäure, die man in kochendem Wasser löst, welchem für krachende Seide Essigsäure, für nicht krachende Alaum zugesetzt ist; die Färbung vollzieht sich innerhalb weniger Minuten. Nachherige Behandlung der gelbgefärbten Waaren mit Ammoniak nüancirt dieselben zu Orange; noch lebhafter wird dieser Farbenton erhalten mit Naphtalingelb, welches dann mit Cochenille beliebig variirt werden kann. Blau, Quercitron und Flavin dienen gleichfalls zum Gelbfärben der Seide, die hier zuvor einen Alaunansud erhält. Für Chromgelb dient als Beize eine Bleizuckerlösung, als Farbflotte Kaliumchromat, auch alkalische Orleanslösungen sind noch in Anwen-

dung. Zur Erzeugung von Grün dient neuerdings vorzugsweise das Methylgrün, welches das Jod- und noch ältere Aldehydgrün verdrängt hat. Um damit zu färben trägt man die Lösung des Grüns in die beim Abkochen der Seide entstehende Bastseide, die mit 7 Thl. Wasser verdünnt worden, allmählich ein, färbt bei 40° aus, avivirt mit Essig- oder Weinsäure und übersetzt, wenn gelbe Nüancen erzielt werden sollen, bei der Avivage mit Pikrinsäure. Sehr häufig auch erzeugt man das Grün aus Pikringelb und Sächsischblau. Seltener ist die Verbindung von Berlinerblau und Holzgelb. Dunkelgrüne Töne erhält man mit Erbsenholzabkochung, die durch Pikrinsäure zu nüanciren ist. Besonders ächtes Dunkelgrün liefert das Küpenblau mit aufgefärbtem Flavingelb. Zur Erzeugung von Braun und Grau dienen vorzugsweise noch die Farbhölzer, die unter gleichzeitiger Anwendung von Eisen- und Chromkalibädern zu den verschiedensten Farben führen, welche dann auch noch mit Anilinfarben überfärbt werden können. Die obwohl am häufigsten in Anwendung kommende, doch am schwierigsten auf Seide zu erzielende Farbe ist das Schwarz. Das gewöhnliche Schwerschwarz erhält man mit Galläpfelabsud oder Sumach, Castanienextract, Knoppernextract, Catechu einerseits und mit holzsaurem oder salpetersaurem Eisen als Beize anderseits. Wird Alaun und Kaliumchromat als Beize angewandt, so resultirt ein die Seide nicht beschwerendes Schwarz. Seide für Schuhschnüre wird bei der Appretur noch mit Braunstein beschwert. Durch Ansieden der Seide mit Alaun und Ausfärben mit Blauholz resultirt ein schönes, nicht beschwerendes Blauschwarz.

Chemical Review (1) macht darauf aufmerksam, dafs wie bisher die schwarze so auch die weifse *Seide* durch Metalloxyde, namentlich *Blei*, beschwert werde und in Folge hiervon auch bereits *Vergiftungsfälle* vorgekommen wären.

Nach V. Preston (2) soll man zum *Weifsfärben wollener Tuche* 3 Stück zu 6 kg des Morgens früh $^1/_2$ Stunde lang in

(1) Dingl. pol. J. **225**, 215. — (2) Dingl. pol. J. **222**, 551.

einer kalten Lösung von 250 g Kaliumpermanganat behandeln, sie dann der Lösung entziehen und vertafeln; gegen Abend behandelt man die Stücke $^1/_2$ Stunde lang in kaltem Wasser mit 10 kg schwefliger Säure und läfst über Nacht liegen, wodurch die blafsröthliche Färbung vom ersten Bade her in ein schönes Weifs übergeht. Den nächsten Morgen behandelt man die Stücke in einem frischen Bad bei 50°, dem 10 kg gestofsene und gesiebte Kreide und entsprechend Methylviolett zugesetzt worden, die nicht gewaschenen Stücke werden auf Rahmen gespannt, getrocknet und von der anhängenden Kreide durch Ausklopfen befreit. Kl. macht dazu die Bemerkung, dafs man entgegen dieser Vorschrift in der Praxis bei zum Druck bestimmten gebleichten Wollewaaren zum Blauen vor dem Bedrucken ein möglichst grünstichiges Anilinblau verwende, weil die Anwendung eines Blaues mit Violettstich zu vollkommen unverkäuflicher Waare, mit Chrom zu unansehnlichem Weifsboden führe.

A. Kielmeyer (1) erörtert in eingehender Weise das Verfahren zum *Bleichen der Wolle.*

A. Schultz (2) beschreibt das in *Indien und Japan* befolgte Verfahren zur Herstellung verschieden *gefärbter Gewebe,* welches im Wesentlichen darauf zurückkommt, dafs man dieselbe mit den verschiedenen Mordants von Aluminium und Eisensalzen bemalt und sie dann durch Eintauchen in ein Farbbad färbt.

G. Jarmain (3) bespricht in einer Reihe von Abhandlungen die beim *Wolldruck* verwandten Materialien und einzuschlagenden Arbeitsweisen.

Ein von J. Delamare, Sohn u. Co. (4) verbessertes Verfahren der Beer'schen *trockenen chemischen Reinigung der Wolle* mit gasförmiger Salzsäure wird in der unten gegebenen Quelle beschrieben und durch Abbildung erläutert (vgl. den folgenden Artikel).

Joly (5) beobachtete, dafs eine Chloraluminiumlösung von

(1) Dingl. pol. J. **225**, 389. — (2) Monit. scientif. [3] **7**, 327. — (3) Monit. scientif. [3] **7**, 135, 297. — (4) Dingl. pol. J. **226**, 543. — (5) Dingl. pol. J. **226**, 328.

1,043 bis 1,05 in einem 100° warmen Trockenraum *Wolle zu carbonisiren* vermag und zwar nach Verlauf von ³/₄ Stunden und ohne Schädigung des Wollhaares. Der Berichterstatter unserer Quelle nimmt an, dafs das Chloraluminium bei dieser Temperatur zersetzt werde, dafs die freie Salzsäure dann carbonisirend wirke, während die gleichzeitig frei werdende Thonerde einer grofsen Anzahl von Farben, insbesondere beim nachherigen Waschen mit Wasser, als Schutzmittel diene.

J. Schuhmeister (1) fand das *Wärmeleitungsvermögen*, das der Luft gleich 1 gesetzt, für *Seide* 11, für *Wolle* 12 und für *Baumwolle* 37.

Benard (2) hat in der lufttrockenen *Wolle* 14,35, in lufttrockener Seide 9,91, in *Baumwolle* 7,24, in feinem Flachs 10,45, in *Flachs* mit Werg gemischt 10,97, in *Jute* 12,29, in *Hanf* 11,93 Proc. *Wasser* gefunden.

K. Heumann (3) hat Silbernitratlösung auf Ultramarin einwirken lassen und dabei einen gelben amorphen Körper erhalten, den Er als ein *Silberultramarin* anspricht. Er hält dafür, dafs in diesem Product das Silber an die Stelle des Natriums getreten sei.

Auch J. Philipp (4) hat die *Einwirkung von Metallsalzen auf Ultramarin* studirt und gefunden, dafs Zinksulfatlösung zunächst nur die dem Ultramarin beigemengten Silicate zersetzt, dagegen in concentrirter Lösung und in entsprechend höherer Siedetemperatur derselben auch die Zersetzung einer kleinen Menge des Ultramarins veranlafst. Silbernitrat dagegen zersetzt beide, das Ultramarin sowohl, wie auch die beigemischten Silicate und interpretirt Philipp dem entsprechend das resultirende Reactionsproduct als ein Gemenge von Silberultramarin mit einem oder mehreren silberhaltigen Silicaten, welche Anschauung Er durch Versuche belegt.

(1) Dingl. pol. J. **226**, 326. — (2) Dingl. pol. J. **226**, 216. — (3) Ber. 1877, 991. — (4) Ber. 1877, 1227.

In einer weiteren Notiz kündigt Heumann (1) fernere Mittheilungen an über einige aus dem von Ihm erhaltenen *Silberultramarin* dargestellte durch Kalium, Natrium, Lithium substituirten Ultramarine.

J. Philipp (2) weist in einer neuen Bemerkung darauf hin, dafs das Heumann'sche *Silberultramarin* ziemlich identisch sein dürfte mit dem von Ihm erhaltenen, das Er nach seinem Verhalten aber mindestens als zur Hälfte aus Silbersilicat bestehend ansehen müsse. Die Reactionsfähigkeit dieses Gemisches gegen Natriumverbindungen sei lange vor Heumann von Unger und Ihm (3) selbst beobachtet worden. Diese Erklärungen haben im Gefolge eine Gegenbemerkung von Heumann (4) und eine solche von Philipp (5).

W. Stein (6) führt wiederholt aus, dafs die *Farbe des Ultramarins* auf die Anwesenheit von schwarzem Schwefelaluminium zurückzuführen sei und wie die Farbe des Kobaltultramarins, so sei auch die des Thonerdeultramarins als das Resultat einer Mischung von Schwarz und Weifs anzusehen.

R. Hoffmann (7) berichtet über die Entwicklung der *Ultramarinfabrikation* von 1862 bis 1863.

In der unten angegebenen Quelle (8) findet sich eine Zusammenstellung der in der *Färberei* üblichen Verfahrungsarten zur Ueberführung von *Chromoxyd* und *Chromchlorat* in *Chromsäure*.

S. P. Sharples (9) macht darauf aufmerksam, dafs Scheel'sches *Grün* nicht, wie in mehreren Sammelwerken (Graham-Otto, Handwörterbuch, u. s. w.) (10) angegeben, im Ueberschufs von Ammoniak farblos, sondern nur, wie diefs auch Rose (qualitat. Analyse) anführt, mit blauer Farbe sich löse und selbst durch anhaltendes Kochen der Lösung nicht zersetzt werde.

Derselbe (11) zieht aus zahlreichen Analysen des Scheel'-

(1) Ber. 1877, 1845. — (2) Ber. 1877, 1528. — (3) Vgl. JB. f. 1874, 1117 und f. 1876, 1191. — (4) Ber. 1877, 1888. — (5) Ber. 1877, 2039. — (6) Dingl. pol. J. **224**, 282; vgl. JB. f. 1871, 1020. — (7) A. W. Hofmann, Entwicklung der chemischen Industrie **2**, 678. — (8) Dingl. pol. J. **225**, 294. — (9) Chem. News **36**, 132. — (10) Vgl. JB. f. 1876, 1199. — (11) Chem. News **35**, 89, 108.

schen Grüns den Schlufs, dafs derselbe im Wesentlichen als das Hydrat von *arsenigsaurem Kupfer* ($Cu_3As_2O_6$, $2H_2O$) aufzufassen sei, dem noch basisches Kupfersulfat und -carbonat in geringen Mengen beigemischt ist. Besonders reich an diesen basischen Salzen werden die Niederschläge, wenn sie in verdünnten Kupferlösungen hervorgerufen sind. Er empfiehlt für die *Darstellung* des Körpers 2 Thl. arsenige Säure mit 8 Thl. krystallisirter Soda, die in 10 Thl. Wasser gelöst sind, mit 6 Thl. Kupfervitriol, den man in 40 Thl. Wasser gelöst hat, in der Siedehitze zu fällen, einige Minuten zu kochen und erst den nächsten Tag nach erfolgtem Abgiefsen der überstehenden Flüssigkeit mit heifsem Wasser zu mengen, zu filtriren, heifs auszuwaschen und bei 100° zu trocknen.

Nach W. Kümmel (1) soll die Pflug'sche *Platinfarbe* nicht mehr als jede andere Oelfarbe leisten.

Nach dem Album du Tincturier erhält man das von Wattine-Dellespierre (2) in Lille als *directes Schwarz* in den Handel gebrachte Product durch Fällung einer Abkochung von 60 kg Blauholz mit 7 kg Salzburger Vitriol; der in Oxalsäure gelöste Niederschlag dient zum Schwarzfärben von Wolle und Wollstoffen. Nach zweistündiger Behandlung derselben mit der kochend heifsen Lösung wird mit Soda neutralisirt und die Färbung ist vollendet. Die wieder angesäuerte Farbflotte kann durch Verwendung für spätere Färbungen gänzlich erschöpft werden.

Guillemare und Letecour (3) empfehlen, um der von Pasteur (4) erwiesenen Unsitte, der Anwendung von Kupfer zur Färbung von Gemüsen vorzubeugen, die Verwendung des *Chlorophyll's*. Sie behandeln zu dem Zweck Spinatblätter mit Aetznatron, fällen aus dieser Lösung das Chlorophyll mit Alaun und lösen den gebildeten Thonerlack wieder mit Natriumphosphat, welches vorher mit saurem Calciumphosphat gesättigt worden war. Wird

(1) Dingl. pol. J. **225**, 215. — (2) Dingl. pol. J. **226**, 560. — (3) Dingl. pol. J. **225**, 97. — (4) Compt. rend. **84**, 685, 988.

das zu färbende Gemüse nun in dieser Lösung etwa 5 Minuten lang erhitzt, so nimmt es das Chlorophyll hinlänglich fest auf, um beim späteren Erhitzen in den Conservirbüchsen nichts mehr davon abzugeben.

Nach Prud'homme (1) kommt die *Fixation des Indigo* auf Stoffe zunächst zurück auf dessen Reduction zu Indigweiſs, das in alkalische Lösung gebracht die Faser durchdringt und dort durch eine schlieſsliche Oxydation wieder in Indigblau umgewandelt wird. Die in der Technik befolgte Realisirung dieser Operationsfolge wird dann näher beschrieben.

J. Détierre (2) macht Mittheilungen über die *Indigobereitung* in Pondichéry an der Küste von Koromandel.

A. Stiaſsny (3) macht Mittheilungen über die in der *Blaufärberei* und im *Blaudruck* zum *Ersatz von Indigo* in Anwendung kommenden Farbstoffe.

C. Erhart (4) stellt das *Azulin* (5) durch Einwirkung von 1 Thl. Corallin auf 4 Thl. siedendes Anilin dar. Im gereinigten Zustande besitzt es einen goldfarbenen Schimmer und färbt Gewebe mit sattblauen Tönen.

Nach F. Reverdin (6) erhält man durch Einwirkung von Phtalsäure und Schwefelsäure auf Benzylresorcin einen gelben Farbstoff, den Er *Chrysolin* nennt. Er läſst zunächst zur Darstellung des Benzylresorcins Chlorbenzyl allmählich auf geschmolzenes Resorcin einwirken, unter schlieſslicher Erwärmung auf 150°, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört. Das Reactionsproduct wird dann in Wasser gegossen und bis zur Verflüchtigung alles überschüssigen Chlorbenzyls damit gekocht. Das so erhaltene stark gefärbte dickflüssige Oel, das schwerer wie Wasser und unlöslich in demselben, destillirt nur bei sehr hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung, löst sich in Alkohol mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz, doch kann man die gesonderte Darstellung dieses Körpers bei der Berei-

(1) Monit. scientif. [3] **7**, 542. — (2) Dingl. pol. J. **225**, 601. — (3) Dingl. pol. J. **226**, 426. — (4) Arch. Pharm. [3] **11**, 481. — (5) JB. f. 1873, 418. — (6) Monit. scientif. [3] **7**, 860.

tung von Chrysolin umgehen, wenn man zunächst durch Erhitzen eines Gemisches von 460 g Schwefelsäure mit 1 kg Phtalsäure auf 130 bis 140° Phtalsäureanhydrid bildet, hierzu 1 kg Resorcin, 460 g Schwefelsäure und 1 kg Chlorbenzyl bringt und die Masse schwach im Wasserbade erwärmt, wobei unter Chlorwasserstoffentwicklung die Reaction sich von selbst fortführt; sie wird beendet nach Ablauf von 3 bis 4 Stunden durch eine zwölfstündige Erwärmung auf 135 bis 145°. Das nach dem Erkalten fest gewordene Reactionsproduct löst man in verdünnter Natronlauge, womit man längere Zeit kocht, filtrirt dann von dem ungelösten Rückstand ab und fällt aus dem Filtrat den Farbstoff mit Salzsäure. Man wäscht ihn dann mit kaltem Wasser, löst in Soda und verdampft zur Trockne. Das erhaltene Natriumsalz des Chrysolins stellt eine Masse mit metallisch-grünem Reflex dar, die gepulvert rothbraun erscheint, in Wasser und Alkalien sich löst und in diesen Lösungen eine prachtvoll grüne Fluorescenz zeigt. Bei Zusatz von Säuren fällt die Substanz gelb aus, mit Brom, Jod und Salpetersäure liefert sie schöne Farbstoffe. Seide und Wolle sind direct damit zu färben, doch empfiehlt sich deren vorherige Beizung mit Blei- und Aluminiumacetat. Die Farbe des Chrysolins widersteht sehr gut dem Licht und nähert sich der von Curcuma. Auch die Chlorüre der fetten Kohlenwasserstoffe liefern mit Resorcin ähnliche Farbstoffe.

Bouchardat und Girard (1) weisen gegenüber obiger Veröffentlichung von Reverdin auf Ihr schon im Jahre 1876 patentirtes Verfahren hin zur Herstellung von Farbstoffen aus *Resorcin* und den *Phtaleïnen* (2) desselben durch Einführung von Alkoholresten. Sie erzielen danach durch Einführung zweiatomiger Säuren, wie Oxalsäure, Milchsäure, Camphersäure, Phtalsäure u. s. w. auf Phenole und Diphenole bei 120 bis 250° Producte, welche unter der weiteren Einwirkung von unterchlorigsauren oder unterbromigsauren alkalischen Lösungen

(1) Monit. scientif. [3] 7, 985. — (2) Vgl. Baeyer, JB. f. 1876, 432.

Farbstoffe erzeugen, die aus der alkalischen Lösung durch Säuren abgeschieden werden können. So entsteht durch Erhitzen eines Gemisches von 1,4 kg Resorcin mit 1 kg Phtalsäureanhydrid auf 200° zunächst Fluorescein, welches in wenig Natronlauge gelöst und allmählich mit 56 l (per 1 kg Fluorescein) einer 1,4 dichten Natriumhypochloridlösung versetzt wird, ein Farbstoff, das „*Aureosin*", welcher mit Säure ausgeschieden im reflectirten Licht einen grüngelben Dichroismus zeigt und im durchgehenden Licht roth erscheint. Damit gefärbte Seide fluorescirt wie die Lösung. Durch Behandlung dieses Aureosins mit Salpetersäure, die mit ihrem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, bildet sich in der Siedehitze ein neuer Farbstoff, das *Rubeosin*, welches in alkalischen Flüssigkeiten mit intensiv rother Färbung löslich ist und Seide scharlachroth färbt. Wendet man statt unterchlorigsauren unterbromigsaure Alkalien an, so zeigen die entstehenden Farbstoffe eine etwas gelbere Färbung. Auch durch Einwirkung von Natrium- oder Kaliumacetat bei Gegenwart von Essigsäure auf Eosin erhält man ähnliche Farbstoffe. Die Reaction vollzieht sich innerhalb 3 bis 4 Stunden bei einer Temperatur von 200 bis 250°. Oxydirt man das dem Aureosin ähnliche Reactionsproduct mit Salpetersäure, so erhält man einen dem Rubeosin entsprechenden Körper. Auch bei Gegenwart von Kobaltsalzen läfst sich die Oxydation der Phtaline mit Hypochloriden oder Hypobromiden durchführen und bei jedem Punkt beliebig inne halten. Auch die durch Einwirkung der Alkoholbromüre oder -jodüre aus dem Aureosin und Rubeosin erzielten Körper sind gleichfalls Farbstoffe. Oxydirt man Fluorescein mit Gemischen von Bromaten oder Chloraten und Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure, so bilden sich gleichfalls dem Aureosin ähnliche Producte.

Reverdin (1) entgegnet hierauf und betont die Eigenthümlichkeiten Seines Verfahrens zur directen Erzeugung von *Chrysolin*.

(1) Monit. scientif. [3] 7, 1104.

H. Köchlin (1) hat das von A. Baeyer (2) entdeckte *Galleïn* $C_{20}H_{12}O_7$, sowie das durch Behandlung mit heifser Schwefelsäure aus ihm zu erhaltende *Coeruleïn* $C_{20}H_{10}O_7$ (von Dureand und Huguenin im Grofsen dargestellt) in die *Färberei eingeführt* (Bulletin Péruan 1876, 586). Galleïn liefert beim Druck und in der Färberei Rosa- und Violetttöne, welche der Seife sehr gut widerstehen. Coeruleïn färbt mit Thonerde- und Eisenmordant direct olivengrün, welches licht- und seifenächt ist.

E. Turpin (3) empfiehlt zur Herstellung *unschädlicher Farben* die Verwendung von *Eosin*lacken.

J. Roth (4) erhält durch längere Einwirkung von festem *Ammoniumcarbonat* auf *wasserfreies Phenol* in einem geschlossenen Gefäfs bei erhöhter Temperatur einen *Farbstoff*, mit dem auf Wolle und Seide sehr schöne graue seife-, säure- und lichtwiderstandsfähige Nüancen zu erzielen sind.

R. v. Wagner (5) erörtert in zwei Abhandlungen die *Geschichte der Rosolsäure* und deren Beziehungen zum Rosanilin.

Bergeron und Clouet (6) suchten auf experimentellem Wege über *die giftigen Eigenschaften des Fuchsins* Aufschlufs zu gewinnen. Sie finden durch wiederholte Versuche, dafs ein Mensch innerhalb acht Tagen allmählich ohne alle Gefahr 3,2 g Fuchsin einnehmen kann, nur zuletzt, als die Dosis auf 1 g gesteigert wurde, trat ein leichtes vorübergehendes Uebelbefinden ein. Da nun zur Färbung von 1 l Wein höchstens 0,006 g Fuchsin nothwendig sind, so würde selbst auch ein stark consumirender Trinker vom Fuchsin gewifs nichts zu fürchten haben. Das angewandte Fuchsin war selbstverständlich frei von allen metallischen Verbindungen. Diese Resultate stimmen überein mit von Charvet durch subcutane Fuchsininjection

(1) Dingl. pol. J. **224**, 463. — (2) JB. f. 1871, 442 u. 444. — (3) Compt. rend. **85**, 1144. — (4) Dingl. pol. J. **226**, 560. — (5) Dingl. pol. J. **225**, 190. — (6) Dingl. pol. J. **228**, 105.

gewonnenen Ergebnissen, nach welchen gleichfalls keinerlei Vergiftungserscheinungen auftraten.

L a d u r e a u (1) hat eine Reihe der im Handel vorkommenden *Fuchsine* auf ihre *harzigen und mineralischen Verunreinigungen* untersucht und gezeigt, dafs es der Technik gelungen ist, die in älteren Sorten noch bis zu 30 Proc. enthaltenen harzigen Bestandtheile in den besseren Sorten auf $1^1/_2$ Proc. herabzubringen.

F. G o p p e l s r ö d e r (2) untersuchte das *chemische Verhalten der schwefelsauren Anilinschwarz*lösungen (3) und gelangt unter Anderem zu folgenden technisch interessanten Thatsachen. Unterwirft man das im Handel vorkommende Anilinschwarz (von d'A n d r i a n und W e g e l i n in Mühlhausen) einer Reinigung mit kochendem Wasser und dann mit Alkohol, behandelt hierauf das Schwarz mit Kali- oder Natronlauge, wäscht dann mit Wasser und trocknet und löst nun in rauchender Schwefelsäure, so erhält man beim Eingiefsen dieser Lösung in Wasser einen grünen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Wasser in Kalilauge mit blauer Farbe sich löst und in dieser Lösung durch Glycose, durch Calciumhydrosulfit, durch 5 Minuten langes Kochen hydrogenisirt wird, wobei die Flüssigkeit eine braungelbe Farbe annimmt. Diese Anilinschwarzküpe färbt eingetauchte Baumwolle zunächst zwar nur bräunlichgelb, doch geht diese Farbe je nach der Concentration der Küpe, wennn die Baumwolle der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, in helles Grau bis sattes Schwarz über. Diese Schwarzküpe läfst sich der Indigküpe zusetzen und gestattet eine beliebig dunkle Nüancirung des Indigblaus. Um ein tiefes Schwarz zu erhalten ist erforderlich, die betreffenden Zeuge in der Küpe wiederholt zu tränken und an der Luft zu oxydiren, wodurch zunächst ein sehr dunkles Blau resultirt, welches dann nach dem Verfahren von J e a n m a i r e mit angesäuerter Eisenchloridlösung

(1) Dingl. pol. J. 224, 111. — (2) Dingl. pol. J. 224, 439. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 702 bis 704.

zu einem durch Säuren nicht mehr grün werdenden Schwarz höher oxydirt wird. Auch als Tinte, besonders als Zeichentinte für Zeuge in den Bleichereien, Färbereien, Haushaltungen u. s. w. ist die beschriebene Schwarzküpe zu verwenden. – Von dem Vorgang bei der Anilinschwarzbildung macht Goppelsröder sich folgende Vorstellung, die hauptsächlich basirt auf die Analyse des elektrolytisch von Ihm dargestellten (1) Anilinschwarz, wonach demselben die Formel $C_{24}H_{21}N_4$ zukommt: 4 Mol. Anilin liefern zunächst unter Wasserstoffaustritt 2 Mol. Hydrazobenzol $C_6H_5NH\text{-}NHC_6H_5$, die unter fernerem Wasserstoffaustritt übergehen in hydrogenirtes Anilinschwarz (Anilinweifs):

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH\text{-}NC_6H_5 \\ \qquad\qquad\;\, | \\ C_6H_5NH\text{-}NC_6H_5 \end{array}$$

von dem 2 Mol. unter abermaligem Wasserstoffaustritt zu Emeraldin zusammentreten:

$$\begin{array}{lcl} C_6H_5NH & & NHC_6H_5 \\ \quad | & & | \\ C_6H_5N & & NC_6H_5 \\ \quad | & & | \\ C_6H_5N & & NC_6H_5 \\ \quad | & & | \\ C_6H_5N & \text{———} & NC_6H_5. \\ C_6H_5N & \text{———} & NC_6H_5 \\ \quad | & & | \\ C_6H_5N & & NC_6H_5 \\ \quad | & & | \\ C_6H_5N & & NC_6H_5 \\ \quad | & & | \\ C_6H_5N & \text{———} & NC_6H_5. \end{array}$$

Aus diesem wird dann unter abermaligem Wasserstoffaustritt Anilischwarz, welches durch Säuren noch grün wird, durch noch weiter gehende Oxydation resultirt dann das durch Säuren nicht mehr sich grünfärbende Anilinschwarz, für welches folgende Zusammensetzung angenommen wird:

$$\begin{array}{ll} C_6H_5N & \diagdown \\ \quad | & \\ C_6H_5N & \quad\diagdown \\ \quad | & \qquad O. \\ C_6H_5N & \quad\diagup \\ \quad | & \\ C_6H_5N & \diagup \end{array}$$

(1) JB. f. 1876, 702 bis 704 und 1203.

Schmilzt man das elektrolytische, oder auch das Handels-Anilinschwarz mit *Kaliumdisulfat* zusammen, so entwickelt sich Schwefeldioxyd und Stickstoff und die Masse enthält keine Schwefelverbindung, der in Wasser unlösliche Rückstand aber in Schwefelsäure gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt liefert einen reichlich schwarzen Niederschlag, aus welchem durch Alkohol ein rosarother Farbstoff ausgezogen werden konnte, welcher spektroskopisch und chemisch sich verhielt wie das Naphtalinrosa. Bezüglich weiterer Reactionen dieses Schmelzproducts, sowie auch des ursprünglichen Anilinschwarzes mufs auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

G. Witz (1) gelangt durch Seine Versuche über die zur Erzeugung der *Anilinschwarzdruckfarbe* erforderlichen Minimalmengen von Vanadium zum Resultat, dafs für 270000 Thl. Anilinsalz schon 1 Thl. Vanadium genügt, um in wenigen Tagen bei 25° ein brauchbares Schwarz zu erzielen. Im Grofsen nimmt Er auf 1 l Farbe mit 80 g salzsaurem Anilin 1,3 mg Vanadium. Zur Darstellung der erforderlichen Vanadinlösung behandelt man Ammoniumvanadat mit verdünnter Salzsäure, reducirt die Chloridlösung durch verdünntes Glycerin zu Chlorür und verdünnt die klare blaue Lösung so weit mit Wasser, dafs 1 l derselben 10 g Vanadium enthält. Die Praxis hat dann weiter ergeben, dafs merkwürdigerweise mit Steigerung des Anilingehalts einer Druckfarbe die Wirkung des Vanadins eine energischere wird, daher die Menge desselben in solchem Falle vermindert werden kann, so dafs, wenn im Liter Farbe statt 80 g 90 g Anilinsalz enthalten sind, die Vanadinmenge um 25 Proc. vermindert werden kann. Auch durch Temperaturerhöhung wird die Wirkung des Vanadins energischer. Das Vanadinsalz wird der Druckfarbe erst nach dem Auskochen und vollständigem Erkalten beim letzten Passiren durch das Sieb zugegeben. Dextrin, Gummi und dunkelgebrannte Stärke sind als Verdickungsmittel ganz wie beim Schwarz mit Schwefel-

(1) Dingl. pol. J. 224, 639.

kupfer zu vermeiden. Als Blendfarbe verwendet Witz beim Vanadinschwarz Methylviolett und zwar 0,3 g auf 1 l Druckfarbe. Es verträgt das Vanadinanilinschwarz nach vorhergegangener Oxydirung die Operation des Dämpfens, liefert einen reinen Druck, greift das Gewebe, die Rakeln und Walze nicht an und läfst sich sicher in der Fabrikation handhaben.

Nach Köchlin (1) erhält man das *nicht nachgrünende Anilinschwarz*, wenn der wie gewöhnlich bedruckte und fertig gestellte Stoff über 75⁰ einer sauren Oxydation unterworfen wird, wozu besonders die Eisenoxydsalze, die Chromsäure und gewisse leicht zersetzbare Chlorate, wie beispielsweise das des Aluminiums, besonders sich eignen. Man setzt zu dem Zweck beispielsweise dem Eisenoxydsalz die 1- bis $1^1/_2$ fache Menge seines Gewichts an 66 grädiger Schwefelsäure zu und wendet von dieser Lösung 1 bis 2 g auf den Liter der Flüssigkeit an, in der die betreffenden gefärbten Stücke eine halbe bis eine ganze Stunde bei 80⁰ bleiben. Zur Darstellung der hierzu erforderlichen Oxydsulfatflüssigkeit löst man 20 kg Eisenoxydulsulfat in 60 bis 70 l Wasser, unter Zufügung von 5 kg Kaliumdichromat in 15 bis 18 l 66 grädiger Schwefelsäure. Zur Erzeugung eines orange abgestuften Schwarz verwendet man eine Lösung aus 300 bis 400 g Kaliumdichromat mit $^1/_4$ l Schwefelsäure, die man wie die Eisenlösung verwendet.

Behandelt man nach C. Lauth (2) an Stelle des Anilins andere Amine nach den Vorschriften für Bildung von Anilinschwarz mit *Kaliumchlorat und Kupfer-* resp. Vanadinsalz, so erhält man beispielsweise aus Nitranilin ein Dunkelchamois von verschiedener, mitunter resedafarbiger Tönung. *Benzylinphenylamin* erzeugt Schwarz, eben so *Phenylendiamin*, dessen Schwarz sogar in Contact mit Säuren nicht grün werden soll; Toluylendiamin giebt, je nachdem für die Zerlegung der Chlorsäure eine Kupfer-, Eisen-, Chrom- oder Zinnverbindung gewählt worden ist, eine Reihe von ächten braunen cachu- und modefarbigen Tönen;

(1) Monit. scientif. [3] 7, 81 u. 82. — (2) Dingl. pol. J. 222, 444.

auch Gemenge von *Naphtylamin* und *Toluylendiamin* erzeugen auf Baumwollgeweben unter diesen Verhältnissen die verschiedenartigsten Farbentöne.

Um das *Nachgrünen des Anilinschwarzes* zu verhindern, färbt F. Brandt (1) die bedruckte, für den Appret fertige Waare mit einer ganz schwachen Anilinviolettlösung nach, giebt dann ein Chlor-, unter Umständen auch ein Seifenbad und hierauf den Appret.

G. Witz (2) kommt bei einem Vergleich der mit Vanadin zu erzielenden Wirkung mit der von Kupfer beim *Anilinschwarz*-procefs zum Schlufs, dafs 1 g Vanadin äquivalent ist 4666 g Kupfer.

Zur Darstellung von *Naphtalinfarben* erhitzt man nach dem englischen Patent von J. Wolff und R. Betley (3) äquivalente Mengen von Naphtalin und Dichlorbenzol mit 2 Aeq. Zinkstaub im geschlossenen Gefäfse etwa 12 Stunden lang auf 220°. Man behandelt nun die erhaltene Masse mit ihrer dreifachen Menge Eisessig und setzt zur warmen Lösung bis zum Aufhören der Reaction vorsichtig Chromsäure, verdünnt dann mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser, filtrirt, wäscht aus, trocknet und erhitzt den Filterinhalt in der drei- bis vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure 2 Stunden lang auf 220 bis 230°. Löst eine Probe der Flüssigkeit sich vollständig in Wasser, so verdünnt man die ganze Masse mit Wasser, neutralisirt mit Aetzkalk, kocht, filtrirt, dampft ein und schmilzt die eingedampfte Masse 4 bis 6 Stunden lang bei 170 bis 200°. Das Schmelzproduct wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt, der Niederschlag von der Mutterlauge durch Filtration geschieden und nach dem Auswaschen zum Färben und Drucken verwendet.

L. Stamm (4) hat, um eine dem *Alizarindampfroth* entsprechende Dampffarbe mit dem Nitroalizarin herzustellen, eine Reihe von Versuchen angestellt, die Ihn zu einem *Rothorange*

(1) Dingl. pol. J. **223**, 331. — (2) Monit. scientif. [3] **7**, 311. — (3) Ber. 1877, 720. — (4) Dingl. pol. J. **224**, 643.

auf Baumwolle führten, welches sein Feuer erst durch das Seifen gewinnt und beim Druck auf geölte Stoffe fast dem Bleiorange gleichkommt. Er schreibt für die Erzielung derselben folgende Mischungsverhältnisse vor. 1) 1,0 l Nitroalizarin (15-procentig), 0,5 l Essigsäure, 0,1 essigsaurer Kalk (spec. Gewicht 1,1415), 0,25 l essigsaure Thonerde (spec. Gewicht 1,1152). 2) 1,0 l Nitroalizarin, 0,5 l Essigsäure, 0,15 l essigsaurer Kalk, 0,25 l salpetersaure Thonerde (spec. Gewicht 1,1598). Letztere Vorschrift führt zu einem dunkleren, aber weniger reinen Orange als erstere. Durch einen Zusatz von 150 bis 200 g rothem Blutlaugensalz resultirt ein seifenächtes Braun, durch die doppelte Menge desselben ein bräunliches Schwarz. 0,5 bis 0,6 l essigsaures Chrom (spec. Gewicht 1,0740) liefern mit 1 l Nitroalizarin ein Granatroth. Alle diese Farben zeichnen sich durch grofse Widerstandsfähigkeit gegen Seifen und neutrale Chlorkalklösungen aus und werden sich bei ihrer Schönheit und Lebhaftigkeit nach dem Urtheile Stamm's sicher in die Druckereien einführen.

B. Schunck und H. Römer (1) verfahren zur *Erkennung von Purpurin neben Alizarin* wie folgt. Sie lösen das zu untersuchende Gemisch in Natronlauge und setzen dasselbe in einer flachen Schale der Einwirkung der Luft so lange aus, bis es fast farblos geworden, wodurch das Purpurin zersetzt wird. Das umgesetzte Alizarin kann durch eine Säure ausgeschieden, in Aether aufgenommen und im Spectroskop identificirt werden; es lassen sich nach diesem Verfahren noch 0,005 g Alizarin erkennen und gemengt mit Purpurin Quantitäten von 1 Proc. noch nachweisen.

Nach W. H. Perkin (2) ist das bei der *Alizarin*fabrikation auftretende *Anthrapurpurin* (3) ein eben so werthvoller Farbstoff, wie das Alizarin und übertrifft es (entgegengesetzt den Erfahrungen Rosenstiehl's (4)) an Färbevermögen das

(1) Chem. Soc. J. 1877, 2, 665; vgl. diesen JB. S. 587. — (2) Dingl. pol. J. 226, 321. — (3) JB. f. 1873, 450 und f. 1876, 462. — (4) Vgl. JB. f. 1874, 1212.

isomere Purpurin. — Um die bei dem Alizarinbildungsprocefs zu gleicher Zeit sich vollziehenden Reductionsvorgänge (bei welchem Anthrachinon, Anthrahydrochinon und Benzoësäure auftreten) zu paralisiren, wird in der Fabrikation ein Zusatz von chlorsaurem Kalium zur Schmelze gemacht, wodurch eine fast theoretische Ausbeute an Alizarin und Anthrapurpurin sich erzielen läfst.

Versmann (1) giebt einige historische Notizen über den gegenwärtigen Stand der *Anthracen-* und *Alizarinindustrie*.

Auch J. Dipierre (2) und Dehaynin (3) verbreiten sich über denselben Gegenstand.

C. L. Winkler (4) entwickelte Vorschläge zur *Unschädlichmachung der Arsenrückstände* aus den Anilinfarbenfabriken, von denen jedoch A. Martius zeigte, dafs dieselben in keiner Weise den Anforderungen der Technik zu entsprechen vermögen. Es dringt derselbe darauf, in Anbetracht der Schwierigkeit dieses Problems, die Anwendung von Arsen bei Anilinfarbenfabrikation nach dem Vorgange von Meister, Lucius und Brüning in Höchst (5) gänzlich zu verlassen.

A. Kielmeyer (6) führt in einer Abhandlung über *Cochenilleroth für Wolldruck* zunächst aus, wie diese, sowie alle rothen Farben, welche zu möglichst gelbstichigen Tönen führen sollen, stets in saurer Reaction gehalten werden müssen. Er hat übrigens beobachtet, dafs mit Oxalsäure und Wasser versetzter Cochenillelack, in der zum Druck verwandten Concentration eine Stunde lang zum Kochen erhitzt, allmählich sich bräunt und durch nachheriges Verdünnen mit Wasser kein reines Roth mehr zu erzielen ist. Daraus erklärt sich, wie mit solchem Lack bedruckte und gedämpfte Wolle nie den feurigen, vom Stückfärber erzielten Ton annehmen kann. Es kann das etwa getrübte Roth durch nachträgliches Auffärben beliebig erhöht werden und sind aufserdem Temperatur und Concentration des Farbebads ge-

(1) Monit. scientif. [3] 7, 1158. — (2) Monit. scientif. [3] 7, 1301. — (3) Daselbst, 1310. — (4) Dingl. pol. J. 226, 317. — (5) JB. f. 1875, 1177. (6) Dingl. pol. J. 224, 96.

ringer als im Dampfkasten und bei der Druckfarbe. Kielmeyer umgeht nun diesen schädlichen Einfluſs der Säuren beim Dämpfen durch Zusatz von Natriumacetat zur Druckfarbe. Es verhält sich dasselbe in der kalten sauren Farbmasse wie ein neutrales Salz, im Dampfkasten jedoch, wo es Essigsäure verliert, wie ein Alkali und stumpft die bei der hohen Temperatur gefährlich werdende Oxalsäure ab. Er giebt folgende Vorschrift als das Resultat einer Reihe von Versuchen zur Herstellung von Druckroth:

14 kg Gummi werden mit
15 l Wasser angerührt und mit
17,5 kg Cochenillelack, sowie
2,25 kg Fustellack so lange auf 60° erwärmt, bis der Gummi gelöst ist, dann
1 kg Oxalsäure und
1,75 kg Sauerkleesalz hinzugefügt, gelöst und wenn ganz kalt
2,25 kg krystallisirtes Natriumacetat eingerührt.

Nach dem Drucken wird getrocknet, bei gelinder Wärme 1 bis 2 Tage verhängt, dann mindestens 1 Stunde bei schwachem Druck und mit viel Feuchtigkeit gedämpft, abgetrocknet, im Fluſs gewaschen und getrocknet. Das erzielte Roth steht dem in der Flotte gefärbten Scharlach möglichst nahe. Auch bei Fustelgelb und Fustelorange empfiehlt Kielmeyer den Zusatz von Natriumacetat als sehr vortheilhaft. Die Töne gewinnen bedeutend an Klarheit. Für Limadampfroth auf Baumwolle und selbst für Fuchsinroth auf Baumwolle (mit arsenigsaurer Thonerde fixirt) ist ein Zusatz von Natriumacetat zu empfehlen; das sonst nach Knosp'scher Vorschrift erzielte trübe harte Fuchsinroth wird zu einer lebhaften Farbe.

M. Reimann (1) bespricht die Rolle der *Schwefelmilch als Mordant in der Färberei.*

Saraly's (2) *Mordant,* aus einem Gemenge von Alaun, Weinstein, Indigcarmin und Kaliumdichromat bestehend, liefert, für die einzelnen Fälle in wechselnder Zusammensetzung, mit Blauholz

(1) Ber. 1877, 1958. — (2) Dingl. pol. J. 226, 560.

Blauschwarz, mit Fustelholz Grün, mit Sandel- oder Calliaturholz Rothbraun.

Als *Arlominschwarz* (1) kommt ein Product in den Handel, welches unter Zusatz von Oxalsäure und Schwefelsäure bei einer Temperatur von 80° in der Farbflotte gelöst, eingeführte Wolle direct schwarz zu färben vermag.

Photographie und dergleichen.

H. W. Vogel (2) bestätigt in einer Notiz über die *Photographie der weniger brechbaren Theile des Sonnenspectrums* gegenüber einigen von H. C. Vogel und O. Lohse (3) aus einer früheren Arbeit von Ihm entstellt wiedergegebenen Citaten die Richtigkeit Seiner damals gemachten Beobachtungen, wonach mit Naphtalinroth behandelte Bromsilberplatten sich auszeichnen durch grofse Empfindlichkeit für gelbe Strahlen, was Vogel zu erklären sucht durch die Fähigkeit des dem Bromsilber beigemischten Körpers, gewisse Strahlen zu absorbiren und so die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für diese Strahlen erheblich zu beeinflussen. Er bemerkt ferner, dafs Er früher (4) bereits das ganze sichtbare Spectrum mit Hülfe trockenen Bromsilbers, Bromjodsilbers und Chlorsilbers bis zum äufsersten Roth hin photographirt habe und erklärt die von C. Vogel und Lohse bei der Photographie des Spectrums im Ultraroth erhaltenen positiven d. h. schwarzen Linien nicht wie diese durch Reflexion innerhalb des Prismas, sondern durch die namentlich bei mit Harz präparirten Trockenplatten längst bekannte und häufig beobachtete positive Entwicklung des Bildes an Stelle der negativen.

(1) Dingl. pol. J. [illegible], 647. — (2) Ann. Phys. [illegible], 272. — (3) JB. f. 1876, 155. — (4) JB. f. 1876, 156.

J. Schnaufs (1) macht Mittheilungen über das unmittelbare Uebertragen von Federzeichnungen auf Stein mittelst *Kohledruck*.

O. Radde (2) hat ein Verfahren ausgebildet (*Stenochromie*), welches Ihm gestattet, in Oel- oder Wasserfarben ausgeführte vielfarbige Farbendruckbilder mit Hülfe *eines* Steines herzustellen, während nach dem bisherigen chromolithographischen Verfahren nicht selten 40 solcher Steine entsprechend den anzuwendenden Farben erforderlich waren. Das mechanische Verfahren ist zwar angegeben, aber nicht die Zusammensetzung der verwandten Farbenmassen, deren Eigenthümlichkeit darin besteht, dafs die ursprünglich flüssige, auf den Stein aufgetragene Masse rasch fest wird, so dafs die jedem Farbenton entsprechende Bildfläche in den verlangten Umrissen ausgeschnitten werden kann. Nachdem so alle erforderlichen Farben auf dem Stein hergerichtet sind, wird mit Hülfe einer gewöhnlichen lithographischen Presse der Abdruck genommen. Radde hat nach diesem Verfahren eine für technische Zwecke d. h. zur Specialisirung von Farben geeignete „internationale Farbenskala" hergestellt.

Abney (3) kommt in einer Untersuchung über die *alkalische Entwicklung photographischer Bilder* zu dem Schlufs, dafs die Anwendung alkalischer Entwicklungsflüssigkeiten eine Intensitätssteigerung des Bildes im Gefolge habe, wenn man eine in Alkali lösliche Silberverbindung dem Entwickler allmählich zufügt. Er hat ferner gefunden, dafs die Ueberkleidung der exponirten Platte mit einer Bromsilberschicht entweder vor oder nach der Entwicklung in den Fällen, wo die Platte nur ein dünnes Bild liefert, das überdiefs in gewöhnlicher Weise entwickelt wird, sich als zweckmäfsig empfiehlt.

A. Poitevin (4) macht in längerer Abhandlung Mit-

(1) Dingl. pol. J. 234, 545. — (2) Dingl. pol. J. 236, 536. — (3) Phil. Mag. [5] 8, 46. — (4) Ann. chim. phys. [5] 10, 525.

theilungen über die verschiedenen Verfahrungsarten zur Erzeugung *photographischer Drucke ohne Silbersalz*.

J. Janssen (1) macht die Mittheilung, daſs es auf dem astronomischen Observatorium zu Meudon gelungen sei, die mit guten Fernröhren zu beobachtende, für die *Sonnenoberfläche* charakteristische Ersoheinung der sog. *Reiskörner* auf dem *photographischen Bild* dadurch sichtbar zu machen, daſs man die Platte nur eine sehr kurze Zeit der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzt und sie dann in ein kräftiges Entwicklungsbad bringt. Aus weiteren Mittheilungen geht hervor, daſs zur photographischen Reproduction der erwähnten Oberflächengranulationen der Sonne die Expositionsdauer der mit einer äuſserst dünnen Collodiumschicht überzogenen Platte auf 1/3000 Secunde beschränkt werden muſs; nur dann behält die Platte während der Wirkungsdauer nahezu die gleiche Beschaffenheit bei und das Phänomen der Irradiation wird vermieden. Endlich benutzt Janssen noch die von Ihm gemachte Beobachtung, wonach das photographische Spectrum des Sonnenlichtes bei kurzer Wirkungsdauer auf einen ziemlich engen, bei G gelegenen Streifen sich reducirt, zur Einstellung der Platte in die Vereinigungsweite dieser Strahlen, so daſs das erzeugte Bild, von fast homogenen Strahlen herrührend, das gewöhnliche optische Bild an Schärfe bedeutend übertreffen muſs.

W. Gintl (2) berichtet, daſs der Photograph W. Winter in Prag zum Zweck *photographischer Vergröſserungen* sich mit bestem Erfolg des elektrischen Lichtes bedient, welches nach eigens angestellten Versuchen sich reicher als jede andere künstliche Lichtquelle an actinischen Lichtstrahlen erwies. Zur Erzeugung des elektrischen Lichtes wird ein dynamoelektrischer Apparat von Siemens und Halske (3) verwendet, dessen Licht nach Intensität und Actinismus völlig unverändert sich erhalten soll und je nach der beabsichtigten Gröſse des Bildes dieses in

(1) Compt. rend. **85**, 373 und 1249. — (2) Dingl. pol. J. **223**, 527. — (3) JB. f. 1876, 111 und f. 1875, 94.

1 bis 5 Minuten erzeugt. Zur Aufnahme dient „Dresdener Rohpapier“, welches mit einer Lösung von Chlorammonium, Brom- und Jodsalz im Molekularverhältnifs von 1 : 3 : 1 entweder mit oder ohne Albumin präparirt und auf einer schwach sauren Silbernitratlösung von gewöhnlicher Concentration empfindlich gemacht wird. Das Papier wird trocken verwendet. Nach der Exposition werden die Blätter zur Hervorrufung des Bildes in eine bereitgehaltene schwach citronensaure Gallussäurelösung (1 : 1000) eingeführt. Wenn alle Einzelnheiten des Bildes scharf hervorgetreten, wird dasselbe gewaschen, getont und fixirt. Die so erzielten Vergröfserungen sollen die in der Polarkammer erzeugten in der Wärme des Tones sowohl wie auch in der Schärfe der Umgrenzungen übertreffen. Winter erzeugt nach Seinem Verfahren 25 bis 30 Vergröfserungen täglich und ist gegenwärtig damit beschäftigt, dasselbe zur Herstellung von photographischen Vergröfserungen von verschiedenen Geweben, zur Imitation von Gobelins u. s. w. geeignet zu machen.

J. Husnik (1) schlägt vor, an Stelle der beim *Lichtdruck* gebräuchlichen Firnifsfarben *Wasserfarben* zu verwenden, die Er erhält durch Zusammenmischen einer Lösung von arabischem Gummi und Glycerin mit dem betreffenden Farbstoff.

Schnaus (2) empfiehlt zu den *photographischen Tonbädern* an Stelle von Chlorkalk eine Lösung des Doppelsalzes Kaliumgoldbromid $AuKBr_4$, $5 H_2O$ anzuwenden. Dieselbe wirkt energisch und klären sich dunkle Copien leicht auf; durch Zusatz von Natriumdicarbonat erzielt man blauschwarze, von Natriumacetat purpurfarbige Töne.

(1) Dingl. pol. J. **224**, 560. — (2) Dingl. pol. J. **225**, 210.

Mineralogie.

Allgemeines : Reactionen, Löslichkeit, Einschlüsse, Topographie.

W. A. Rofs (1) publicirt eine erste Reihe genauer pyrochemischer Untersuchungen einzelner Mineralspecies. Die letzteren sind alphabetisch geordnet und die bereits vorliegenden Aufsätze umfassen *Adular, Agalmatolith, Albit und Almandin (Spinell).* — H. C. Bolton (2) und B. J. Grosjean (3) veröffentlichen vorläufige Mittheilungen und vereinzelte Experimente über die *Einwirkung organischer Säuren auf Mineralien* und sehen in diesen Reactionen gute Hülfsmittel zur Bestimmung der Mineralspecies. Eine systematische Häufung dieser Experimente, welche Bolton (4) zu publiciren beginnt, soll, weil der Aufsatz noch nicht vollständig veröffentlicht ist, erst im Jahresb. f. 1878 besprochen werden.

J. R. Müller (5) setzte verschiedene Mineralien und Gesteine einer siebenwöchentlichen *Einwirkung von kohlensäurehaltigem Wasser* (bei $3^1/_2$ Atm. Druck dargestellt) aus und bestimmte das in Lösung Uebergegangene quantitativ. So lieferte :

(1) Chem. News **36**, 106 u. 156. — (2) Chem. News **35**, 114. — (3) Chem. News **35**, 190. — (4) Chem. News **36**, 249 u. 260. — (5) Min. Mitth. 1877, 25; Zeitschr. Kryst. **1**, 512; Jahrb. Min. 1877, 739.

1. *Adular* vom St. Gotthard. — 2. *Oligoklas* von Ytterby. — 3. *Hornblendefels* von Altenburg; beigemengter Quarz wurde möglichst entfernt. — 4. *Magneteisen* vom Greiner, krystallisirt. — 5. *Magneteisenerz* vom Kaschberg in Böhmen, Gemenge von Augit und Magneteisen, das durch den Magneten möglichst rein ausgezogen wurde. — 6. *Moroxit* von Hammond, Nord-Amerika, Krystall der Combination $\infty P . P . \infty P 2$. — 7. *Apatit* von Katharinenburg. — 8. *Spargelstein* von Chili. — 9. *Olivinfels* aus dem Ultenthale. — 10. *Edler Serpentin* von Snarum.

	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	MgO	CaO	P_2O_5	FeO	Summe
1.	0,1552	0,1368	1,3527	—	—	Spur	—	Spur	0,328
2.	0,237	0,1718	Spur	2,367	—	3,213	—	Spur	0,533
3.	0,419	Spur	—	Spur	Spur	8,528	—	4,829	1,536
4.	—	—	—	—	—	—	—	0,942	0,307
5.	Spur	—	—	—	—	29,015	—	2,428	1,821
6.	—	—	—	—	—	1,696	1,417	—	1,529
7.	—	—	—	—	—	2,168	1,822	—	2,018
8.	—	—	—	—	—	1,946	2,12	Spur	1,976
9.	0,873	—	—	—	1,291	Spur	—	8,733	2,111
10.	0,354	—	—	—	2,649	—	—	1,527	1,211.

In dieser Tabelle geben die ersten Columnen an, wie viel von je 100 des benannten Bestandtheils des Minerals in Lösung ging; unter „Summe" sind die gelösten Procente der angewandten Gesammtmenge gegeben. So weit bereits Analysen vorhanden waren, welche sich zuversichtlich auf das angewandte Material bezogen, wurden diese zur Vergleichung benutzt. Von folgenden Mineralien wurden eigens Analysen vorgenommen :

	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	65,24	—	18,15	—	Spur	—	1,28	14,96	—	—
3.	49,12	—	9,004	14,62	10,305	5,92	8,761	—	2,13	—
5.	1,0655	—	0,4815	61,14	33,2164	—	3,507	—	—	—
6.	—	44,088	—	1,065	—	—	53,319	—	—	—
9.	40,60	—	0,86	—	12,35	45,81	Spur	—	—	—
10.	40,82	—	2,19	—	6,01	36,78	—	—	—	13,48

Aufserdem in 6. Cl = 0,283 Proc.; in 9. Spur von Cu.

Summe 1. = 99,63; 3. = 99,860; 5. = 99,4104; 6. = 98,755; 9. = 99,62; 10. = 99,28.

Blofs qualitativ untersucht wurden die Lösungen von : 1) *Kaliglimmer* aus dem Ural; man fand K_2O, CaO, Fe_2O_3, Spur von

SiO_2; 2) *Kobaltblüthe* von Schneeberg mit beigemengtem Quarze; in Lösung ging Co, Ni, Fe_2O_3, SiO_2; 3) *Nickelblüthe*: Ni, Co, Fe_2O_3; 4) *Wolfram* von Zinnwald, mit Quarz gemengt : MnO, Fe_2O_3, SiO_2. Den Schlufssätzen entnehmen wir : Am leichtesten zersetzbar von den untersuchten Silicaten ist Olivin; Basen und Säure stehen in dem Gelösten ungefähr in demselben Verhältnifs wie im Serpentin. Hornblende ist leichter zersetzbar als Feldspath, Oligoklas leichter als Adular. Am widerstandsfähigsten von allen Substanzen erwies sich Magneteisen; bedeutend angreifbar ist Apatit, im schroffen Gegensatze zu der frischen Erscheinungsweise der Apatitkryställchen der Gesteine unter dem Mikroskope.

W. N. Hartley (1) setzt Seine Untersuchungen (2) über *Einschlüsse* fort. In russischen, sächsischen, schottischen und brasilianischen *Topasen* wurden fast ausschliefslich Wassertropfen gefunden, deren Vorwalten erklärlich ist, wenn sich Topas durch die Wechselwirkung zwischen Fluoralkalien oder Kryolith und Kaolin (respective Glimmer und Feldspath) gebildet hat, einen Procefs, bei welchem Kohlensäure sich nicht entwickelt, also nur zufällig anwesend sein kann. Tritt dieselbe gleichzeitig mit Wasser in demselben Hohlraum auf, so kommt der doppelte Fall vor, dafs neben wenig Wasser nur flüssige Kohlensäure vorhanden ist, oder dafs etwa ein Drittel mit Wasser, ein zweites Drittel mit gasförmiger und der Rest mit flüssiger Kohlensäure gefüllt ist. Das gleichzeitige Auftreten der Kohlensäure in zwei Aggregatformen wird der Contraction des Wassers zugeschrieben, die in der Nähe des kritischen Punktes (nicht weniger als 342°) vermuthlich eine sehr bedeutende ist. Etwa um den kritischen Punkt des Wassers herum wird auch die Temperatur bei der Bildung des Topases angenommen, etwas niedriger, weil, wenn dieser Punkt selbst erreicht worden wäre, vermuthlich das Gasgemenge ein gleichmäfsigeres gewesen wäre, als die oben beschriebene Verschieden-

(1) Chem. Soc. J. 1877, **1**, 241. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 1215.

heit der Porenfälllung anzunehmen erlaubt. Der bei dem Einschliefsen der Gase herrschende Druck mufs zu mindestens 109 Atmosphären (Spannung der flüssigen Kohlensäure bei 30,92°), vermuthlich aber viel höher angenommen werden. — Bei der Prüfung einer Reihe von *Gesteinsschliffen* konnte Hartley fast nur Wasser nachweisen, flüssige Kohlensäure schien (und auch hier war der Beweis nicht ganz zweifellos zu führen) blofs in einigen Graniten vorhanden. — Ferner fand Hartley Gasblasen, welche bei der Erhöhung der Temperatur durch die sich ausdehnende Flüssigkeit zusammengeprefst, dichter als die letztere werden und in ihr untersinken. So wurde speciell in einem Bergkrystall das Eintreten der Erscheinung bei etwa 150° beobachtet. Die Natur des Gases liefs sich in diesem Falle nicht mit Bestimmtheit ermitteln. — Endlich bespricht Hartley die Hohlräume, welche von krystallographisch definirbaren Flächen begrenzt werden, die sogenannten *negativen Krystalle*. Zur Erklärung ihrer Entstehung nimmt Er an, das die Bildung der betreffenden Krystalle sich bei einer Temperatur vollzogen habe, bei welcher der jetzt noch vorhandene Wassertropfen den ganzen Hohlraum ausfüllte. Dann mufste die Flüssigkeit der Compression beim Krystallisiren, ähnlich wie ein fester Körper, einen Gegendruck entgegenstellen, nur dafs die Richtung dieses Gegendruckes keine unabänderliche, sondern eine mit Hinsicht auf die Krystallisationskraft veränderliche war, d. h. der wässerige Inhalt mufste eine den Krystallflächen der einschliefsenden Mineralspecies entsprechende Form annehmen, um welche herum sich dann die Krystallisation weiter vollzog.

J. Strüver (1) beschreibt die Mineralien des alten Latiums, des heutigen Albaner Gebirges. In der folgenden Aufzählung der von Ihm behandelten Species sind die mit * bezeichneten die eingehender besprochenen, über welche der vorliegende Jahresbericht an gehörender Stelle referirt : Schwefel, Kupferkies, Magnetkies, Eisenkies, Eisenglanz, Magneteisen*, Pleonast*,

(1) Zeitschr. Kryst. **1**, 225; Jahrb. Min. 1877, 641.

Hyalit, Opal, Quarz (letztere beide nach Spada's Autorität), Hauyn*, Lasurstein, Sodalith, Leucit, Nephelin*, Sanidin*, Anorthit*, Titanit*, Humit, Granat, Vesuvian*, Melilith, Humboldtilith, Glimmer, Olivin, Augit, Wollastonit, Amphibol.

Elemente.

E. H. v. Baumhauer (1) stellte, theilweise gemeinschaftlich mit Daniëls, Versuche über die Dichte des *Diamanten* und über sein Verhalten in erhöhter Temperatur an. Die ersteren dehnte Er auch auf *Bord*, die durchscheinende, nicht durchsichtige, farblose oder grauliche, nicht oktaëdrisch spaltbare Modification und auf *Carbon (Carbonado)* aus. Letzterer ist mit dem gut krystallisirten Diamanten durch so unmerkliche Uebergänge verknüpft, dafs es schwer ist die Grenze zu ziehen, so unähnlich auch die extremen Glieder der Reihe sind. Seine Porosität verräth der Carbon durch die Entwickelung von Gasblasen beim Auskochen in Wasser; Königswasser zieht Eisen und etwas Kalk aus, während Schwefelsäure und Thonerde nicht nachweisbar sind. Es wird auf die auffallende Thatsache aufmerksam gemacht, dafs ächter Carbon vom Cap nicht bekannt ist, sondern nur von Bahia. Was von ersterer Localität als Carbon kommt, ist schwarzes Eisenerz (2). Die folgenden Dichtebestimmungen wurden unter Einhaltung aller Vorsichtsmafsregeln vorgenommen; A sind die direct beobachteten, B die corrigirten nach der Formel :

$$B = \frac{P}{P'} \cdot d - \frac{P - P'}{P'} \cdot \frac{ab}{760\,(1 + \beta t)},$$

worin $a = 0{,}00129337$ g, das Gewicht eines ccm Luft bei 0° und 760 mm, b der Barometerstand, $\beta = 0{,}00367$ der Aus-

(1) Arch. néerland. 8, 97; Ann. Phys. [2] 1, 462. — (2) Vgl. diesen JB. unter „Titaneisen".

dehnungscoëfficient der Luft, d die Dichte des Wassers bei t⁰, P das Gewicht des Diamanten in der Luft, P′ der Gewichtsverlust im Wasser ist.

1. und 2. Brillanten vom Cap; 1. farblos, 2. blaſsgelb. — 3. bis 7. Rohe Diamanten vom Cap; 3. klar, gelb, 4. kleinerer, ganz rein, 5. mit einem schwarzen Fleckchen im Innern, 6. mit groſsem Fleck und Rissen, 7. klar aus zwei zusammengewachsenen Krystallen bestehend. — 8. bis 10. Sphäroidaler Bord; 8. graulich, durchscheinend, 9. weiſs vom Cap, 10. kleinerer vom Cap. — 11 bis 15. Carbon aus Brasilien; 11. grau, etwas violett, 12. schwarzgrau; 13. schwarz; 14. und 15. sphäroidal. — 16. und 17. Fälschlich für Carbon gehaltene Massen; 16. grau, halbdurchscheinend, aber deutlich krystallinisch, 17. weiſs, halbdurchscheinend und etwas krystallinisch.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
A. (gef.)	3,5217	3,5212	3,5205	3,5197	3,5225	3,5065
B. (corr.)	3,51812	3,52063	3,51727	3,51631	3,51934	3,50307
	7.	8.	9.	10.	11.	12.
A. (gef.)	3,5178	3,5100	3,5080	3,5030	3,2041	3,2969
B. (corr.)	3,51486	3,50388	3,50329	3,49906	3,20058	3,29267
	13.	14.	15.	16.	17.	
A. (gef.)	3,1552	3,3493	3,2080	3,5111	3,5068	
B. (corr.)	3,15135	3,34497	3,20378	3,50452	3,50215.	

Zu den Glühversuchen wurde ein kleiner Platintiegel von sehr verlängerter und schmaler Form verwandt, der etwas geneigt und mit einem Glimmerblättchen geschlossen war, um den Diamanten während des Glühens beobachten zu können. Ein kleines das Glimmerblatt durchsetzendes Platinrohr diente zur Zuführung des Gases, in dessen Atmosphäre der Diamant geprüft werden sollte. Der Tiegel konnte vermittelst einer durch eingeblasene Luft angefachten Gasflamme bis zur hellen Weiſsgluth erhitzt werden. Fünfzehn Minuten lang dieser in einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt erlitt keiner der geprüften Diamanten einen Gewichtsverlust oder eine Verminderung seines Glanzes und seiner Durchsichtigkeit; nur Farbenänderungen gefärbter Proben traten ein. So wurde ein schmutziggrüner Diamant blaſsgelb, ein dunkelgrüner violett, ein hellgrüner fast farblos, ein brauner graulich; ein gelber veränderte sich kaum, während ein rosenrother bei der Erhitzung farblos wurde, erkaltet aber seine Farbe wieder annahm. In der Luft erhitzt wurden die Proben opak, aber nur ganz oberflächlich, da sie durch Aufpoliren Glanz und Durch-

sichtigkeit zurückerhielten. In Sauerstoff entzündeten sich die Diamanten schon vor der Rothgluth, kleinere glühten bis zur Verzehrung fort, auch nachdem die Lampe entfernt worden war, während gröſsere erloschen. Bei den angewandten Temperaturen konnte niemals Aufschäumen, Erweichen oder Verkokung beobachtet werden, nur einmal Funkensprühen, augenscheinlich in Folge fremder Einschlüsse und ein anderes Mal Zerspringen eines aus zwei Krystallen zusammengewachsenen Diamanten. Baumhauer ist geneigt, auch die von Anderen bei höherer Temperatur beobachtete Schwärzung und Verkokung auf einen Ueberzug mit fremden Stoffen zurückzuführen und macht dieſs durch eine Kritik der Anordnung der Experimente wahrscheinlich. Er selbst beobachtete beim Verbrennen eine deutliche Flamme, die am äuſseren Rande blauviolett gefärbt war. Ueberhitzter Wasserdampf blieb ohne Wirkung auf den glühenden Diamanten. In Kohlensäure trat Mattwerden und Gewichtsverlust ein, für den einen Diamanten von 0,1515 g um 0,0015 g, für einen anderen Diamanten von 0,6095 g um etwa 2 mg. — St. Meunier (1) untersuchte die Diamant führenden Sande aus Südafrika. Auſser einem feinen Schlamme enthalten dieselben nicht weniger denn 80 Gesteins- und Mineralarten. Unter ersteren werden Serpentine (mitunter granatführend), Granatsmaragditfels (2), ein umgewandelter Eklogit (?), Smaragditilmenitfels (2), Pegmatit und Talkschiefer aufgeführt; von letzteren nennt Er Diamant, Topas, Granat, Smaragdit (2), Bronzit, Ilmenit, Quarz, Tremolith, Asbest, Wollastonit, Vaalit (3), mehrere Zeolithe, Kalkspath, Hyalit, Opal, Jaspis, Achat, Eisenkies, Brauneisen, Thon. Der Entstehung nach rechnet Er die Sande zu Seinen „verticalen Alluvionen“ (4), so daſs das Material unterteufenden Gesteinen unter dem Austrittspunkte der Sande entstammen würde, diese selbst aber in verticalen Gangstöcken zwischen den geschichteten Gesteinen auftreten müſsten. —

(1) Compt. rend. 84, 250. — (2) Vgl. Daubrée's Referat. — (3) Monoklin krystallisirendes, wasserhaltiges Magnesiumaluminiumeisensilicat. *(F. N.)* — (4) Vgl. JB. f. 1875, 1282.

Daubrée (1) referirt der französischen Akademie über diese Arbeit, corrigirt dabei die Bestimmung des Smaragdit zu chromhaltigem Salit, fügt den begleitenden Mineralien noch Zirkon bei und macht auf die Streifen aufmerksam, welche der schwarze Diamant von Bahia oft zeigt. Diese Streifen, den sogenannten Spiegeln der Gesteine vollkommen gleich, werden als Producte der Reibung gedeutet, bei welcher jetzt getrennt von einander liegende Stücke in unmittelbarer Berührung sein mufsten. Sie lassen sich also zur Stützung der Meunier'schen Ansicht über Bildung der Sande ausnützen. Daubrée (2) berichtet in einer weiteren Arbeit über Experimente, bei denen es gelang, am schwarzen Diamanten durch Pressung und Reibung zweier Exemplare gegen einander den natürlichen vollkommen gleiche Streifen herzustellen. — J. Hirschwald (3) beschreibt ein Aggregat, aus zehn regelmäfsig verwachsenen Diamantkrystallen bestehend. Die einzelnen Individuen, von gerundeten Hexakisoktaëder- und ebenen Oktaëderflächen begrenzt, treten zu theils vier-, theils dreizähligen Gruppen zusammen, hinsichtlich deren näherer Schilderung wir auf die Arbeit selbst, namentlich aber auf die derselben beigegebenen Abbildungen verweisen müssen. Aus dem Befunde wird die Möglichkeit der Bildung niegekerbter Kanten durch blofse Parallelaggregation (nicht Durchdringung tetraëdrischer Zwillinge) constatirt und unter Herbeiziehung ähnlicher Verhältnisse an sicherlich holoëdrischen Species (Silber, Alaun) dem Diamanten der hemiëdrische Charakter abgesprochen. Die Resultate der Hirschwald'schen Arbeit decken sich demnach mit denen Sadebeck's (4).

Nach F. A. Genth (5) findet sich in Colorado *gediegen Tellur* in kleinen verzerrten Krystallen, welche mitunter ∞R, R und 0R erkennen lassen, oder in krystallinischen Massen, auch eingesprengt und in dünnen Platten auf den Gruben Kensington und Mountain Lion im District von Magnolia, Boulder County;

(1) Compt. rend. 84, 1124. — (2) Compt. rend. 84, 1277; Zeitschr. Kryst. 2, 106. — (3) Zeitschr. Kryst. 1, 212; Jahrb. Min. 1877, 624. — (4) Vgl. JB. f. 1876, 1217. — (5) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 951.

ferner in kleinen glänzenden Krystallen (∞R.R.—R) auf der Smugglergrube, im Balleratdistrict (Analyse Nr. 1). Die gröfsten Mengen (angeblich in Stücken bis zu 12 kg) lieferte die John-Jay-Grube im Centraldistrict, Boulder County, wo das Mineral körnig mit Quarz gemengt vorkommt (Analyse Nr. 2).

	Tl	Au	Ag	Hg	Cu	Pb	Fe	Zn	MgO	Summe
1.	99,94[1])	3,40	1,69	1,07	0,51	0,74	0,12	—	0,12	99,94
2.	97,94	1,04	0,20	—	—	—	0,89	0,32	—	100,39.

[1]) Für uns uncorrigirbarer Druckfehler, vielleicht 92,29 Proc., welche die Summe richtig ergeben würden (F. N.).

G. W. Hawes (1) wies metallisches *Eisen* in einem Dolerit vom Dry River, New-Hampshire, nach und zwar nicht nur nach der bisherigen Methode durch Ausziehen vermittelst des Magneten und Prüfung der ausgezogenen Theilchen mit Kupfersulfat, sondern auch direct im Gesteinsschliff. Prüft man diesen im auffallenden Lichte, so glänzen im Centrum des blauschwarzen Magneteisens kleine Stellen, welche sich, wenn man den Schliff direct unter dem Mikroskop mit Kupferlösung behandelt, mit metallischem Kupfer bedecken. Der beigegebenen Zeichnung nach ist ein solches Eisenflimmerchen etwa 0,1 mm grofs. Das bergende Gestein ist ein aus Labrador, Augit, Magneteisen, Olivin und wenig Glimmer bestehender sehr frischer Dolerit, der Gänge in altkrystallinischen Gesteinen bildet.

P. v. Jeremejew (2) fand am *Kupfer* aus dem Altai'schen Bergrevier das seltene Pyramidenhexaëder $\infty O \frac{5}{2}$ und das für Kupfer neue ∞O3.

Leymerie (3) vervollständigt Seine und Thomas' (4) Notizen über das Vorkommen gediegenen *Quecksilbers*. Nach einer durch Quatrefages Ihm übermittelten Aufzeichnung hat sich früher das Metall wiederholt im Wurzelwerk gefaulter Maulbeerbäume zu Valleraugue, Gard, vorgefunden.

(1) Sill. Am. J. [3] 13, 33. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 1, 398. — (3) Compt. rend. 84, 912. — (4) Vgl. JB. f. 1876, 280.

M. M. Pattison Muir (1) fand in einem baumförmigen, mit wenig Quarz gemengten *Silber* vom Thames-Goldfelde, Neuseeland :

Ag	Hg	X[1])	Summe	Cu	Fe
97,05	0,28	1,98	99,26	0,00005	0,00109.

[1]) Kieselsäure und Gangart.

G. Wolff (2) liefert eine ausführliche Arbeit über das australische *Gold*, seine mineralogischen Eigenschaften, geologisches Vorkommen, Statistik der Production u. s. w. — B. Silliman (3) beschreibt ein Vorkommen von Gold, mit zersetztem Eisenkies, etwas Kupferkies und Arseneisen in einem Gemenge von etwa 2,5 Thl. Quarz und 1 Thl. Scheelit eingewachsen. Der Fundort ist die Charity-Grube im Idaho Territorium. Ein ganz ähnliches Vorkommen stammt von der Golden Queen-Grube, Lake County, Colorado. — G. vom Rath (4) erweitert Seine Mittheilungen (5) über die Krystallisationen des Goldes, indem Er namentlich die nähere Structur einer Goldplatte von Vöröspatak und die sternförmiger Bildungen von Faezebagy schildert. — R. Helmhacker (6) beschreibt die Krystalle am Gold von Sysertsk, Ural. Es sind fast ausnahmslos oktaëdrisch entwickelte Krystalle, deren Kanten durch unvollständige Schalenbedeckung der Flächen oft als Rinnen ausgebildet sind. Tritt diese Bedeckung an den Kanten auf, so entstehen Oktaëderskelette. Drusig werden die Oktaëderflächen durch kleine Flächen von 3O3, bisweilen auch 3O3.∞O. Eigenthümlich gestaltete Zwillinge veranlassen Helmhacker zur Annahme hemiëdrischer Entwickelung des Goldes; P. Groth (7) zeigt dagegen, dafs die Voraussetzung ungleicher Flächenausdehnung bei den nach dem Spinellgesetze verbundenen Oktaëdern vollkommen genügt, die betreffenden Formen zu erklären. — W. J. Lewis (8) mafs an Gold-

(1) Chem. News **35**, 6. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **29**, 82; Jahrb. Min. 1877, 856. — (3) Sill. Am. J. [3] **13**, 451; Zeitschr. Kryst. **1**, 497. — (4) Zeitschr. Kryst. **1**, 1. — (5) Vgl. JB. f. 1876, 1218. — (6) Min. Mitth. 1877, 1; Zeitschr. Kryst. **1**, 511; Jahrb. Min. 1877, 648. — (7) Zeitschr. Kryst. **1**, 511. — (8) Phil. Mag. [5] **3**, 456; Zeitschr. Kryst. **1**, 67.

krystallen ∞O 4 und 8O8. — H. Trautschold (1) bespricht das sogenannte *schwarze Gold* von Nochtuisk im Irkutsker Bezirk. Es besteht im Innern aus glänzendem Gold und ist mit einer, wie die von Kupffer ausgeführte Analyse zeigt, wesentlich aus Quarz und Brauneisenstein bestehenden Rinde umgeben :

Au	X [1])	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Y [2])	Summe
22,08	24,79	0,52	38,82	5,37	8,47	100.

[1]) Quarz. — [2]) Wasser und Verlust.

Mangan wurde nicht gefunden, während G. H. F. Ulrich (2) die Ueberrindung australischen Goldes als manganreich bezeichnet.

S. Kern (3) analysirte russische *Platinerze* :

1. bis 3. aus dem District von Goroblagodatsky. — 4. bis 6. aus dem Districte von Nischni-Tagil.

	Pt	Rh	Ir	Os	Pd	Fe	Cu	X [1])	Summe
1.	87,50	1,20	0,05	0,01	1,05	8,60	0,65	1,50	100,56
2.	84,50	2,90	0,90	0,60	0,05	7,55	0,60	2,80	99,90
3.	80,05	1,05	2,50	Spur	2,03	11,04	1,02	2,51	100,20
4.	80,87	4,44	0,06	Spur	1,30	10,82	2,30	0,11	99,90
5.	71,20	1,50	2,40	0,05	1,95	13,40	6,70	2,65	99,85
6.	89,05	4,60	Spur	Spur	2,35	3,40	0,59	Spur	99,99.

[1]) Osmiridium. — Aufserdem Spuren von Ruthenium.

Einfache Sulfuride, Selenide, Telluride, Arsenide, Antimonide, Bismutide, Sulfosalze.

A. Arzruni (4) zeigt, dafs die von J. Gamper (5) beschriebenen Zwillinge des *Arsenkieses* nicht nach dem neuen Gesetze : Zwillingsebene $^1/_3\bar{P}\infty$, sondern nach dem gewöhnlichen : Zwillingsebene $\bar{P}\infty$, verbunden sind.

(1) Jahrb. Min. 1876, 686; 1877, 497. — (2) Jahrb. Min. 1877, 497. — (3) Chem. News 35, 88. — (4) Zeitschr. Kryst. 1, 396. — (5) Vgl. JB. f. 1876, 1219.

W. J. Lewis (1) giebt eine krystallographische Monographie des *Glaukodots* von Hakansbö in Schweden. Hinsichtlich des spec. Gewichts stimmt das Mineral mit Breithaupt's *Akontit* überein (für Glaukodot 5,985 bis 6,18, für Akontit 6,008 bis 6,059), eben so sind die Prismenwinkel für beide so gut als identisch (Glaukodot 69°32′, Akontit 69°31′), während $\breve{P}\infty$ gröfsere Abweichungen zeigt (Glaukodot 100°2′, Akontit 102°0′). An Formen wurden $\infty\bar{P}\infty$, ∞P, $2\breve{P}\infty$, $\breve{P}\infty$, $^1/_2\breve{P}\infty$, $\bar{P}\infty$, P, $\bar{P}2$, $\infty\bar{P}6$ beobachtet und als Axenelemente

$$\bar{a} : \breve{b} : c = 1{,}4406 : 1 : 1{,}71784$$

berechnet. Die sehr häufigen Zwillinge sind nach dem doppelten Gesetze gebildet: Zwillingsaxe senkrecht zu $\bar{P}\infty$ oder senkrecht zu ∞P. Drillinge imitiren hexagonale Formen. F. Becke (2) und A. Sadebeck (3) untersuchten dieselben Species von demselben Fundort, wobei Letzterer mit Lewis nahe übereinstimmende Werthe erhielt, während des Ersteren Messungen nicht unbedeutend abweichen:

	$\breve{a}$: $\bar{b}$: c
Lewis	0,6942 : 1 : 1,1925
Sadebeck	0,6929 : 1 : 1,1927
Becke	0,6765 : 1 : 1,1891.

Becke untersuchte aufserdem den *Danait* von Franconia, der im Gegensatz zu Glaukodot 0P zeigt, daneben: ∞P, $\breve{P}\infty$, $^1/_2\breve{P}\infty$, $3\breve{P}\infty$, $\bar{P}\infty$, $2\bar{P}2$ und bestimmte a : b : c = 0,6732 : 1 : 1,1871. Während nun Becke aus Seinen Zahlen entnimmt, dafs ein Steigen des Kobaltgehalts dieser Körper auf ihre krystallographischen Eigenschaften keinen Einflufs ausübe, läfst sich bei Annahme der Lewis'schen Zahlen ein solcher Zusammenhang nachweisen. Es ist für

	Co	a : b : c
Arsenkies (Rumpf)	0 Proc.	0,6696 : 1 : 1,1854
Danait (Becke)	6 bis 9 „	0,6732 : 1 : 1,1871
Glaukodot (Lewis)	16 „	0,6942 : 1 : 1,1925.

(1) Phil. Mag. [5] **3**, 354; Zeitschr. Kryst. **1**, 67; **2**, 518; Jahrb. Min. 1877, 300. — (2) Min. Mitth. 1877, 101; Zeitschr. Kryst. **2**, 519; Jahrb. Min. 1877, 828. — (3) Min. Mitth. 1877, 353; Zeitschr. Kryst. **2**, 520.

C. Rammelsberg (1) opponirt gegen die Schlüsse, welche P. Groth (2) aus Seinen krystallographischen Untersuchungen des *Speiskobalts* auf die chemische Natur dieses Minerals zieht. Aus der Hemiëdrie des Speiskobalts (3) und seiner Isomorphie mit Eisenkies hatte Groth gefolgert, dafs derselbe ausschliefslich nach RAs_2 zusammengesetzt sein *müsse* und alle Abweichungen vom Arsengehalt im Sinnes eines Deficits durch Beimengung von RAs, im Sinne eines Plus durch verunreinigendes RAs_3 erklären zu können geglaubt. Rammelsberg bekämpft zunächst im Allgemeinen die Richtigkeit des Schlusses von der Isomorphie auf die Constitution, indem Er Beispiele von Isomorphie bei verschiedener Constitution ($KClO_4$ und $KMnO_4$, Albit und Anorthit, Fe_2O_3 und $FeTiO_3$) beibringt und zeigt sodann speciell für Speiskobalt, dafs es sich um viel zu bedeutende Beimengungen (bis zu 57 Proc.!) noch dazu meist hypothetischer Körper hätte handeln müssen; Verunreinigungen, welche der Aufmerksamkeit der Analytiker nicht entgangen sein würden. Gleichartig verhält es sich mit den übrigen Mineralien der Reihe RQ_2. — G. vom Rath (4) beschreibt die baumförmigen Krystallgruppen des Speiskobalts von der Grube Daniel bei Schneeberg, welche C. F. Naumann als Zwillinge nach dem Gesetze: Zwillingsaxe eine Normale zu $3O^3/_2$ betrachtet hatte und deutet sie als nach dem gewöhnlichen Gesetze (Drehungsaxe die trigonale Zwischenaxe und Rotation um 60° oder 180°) gebildete Zwillinge mit stark verzerrten Flächen. — St. G. T. Bryan (5) analysirte ein goldführendes Erz von Dixie Creek, Grant County, Oregon, das in grauweifsen Körnern und dünnen Adern in Quarz, mit Kupferkies gemengt, vorkommt. Die Analyse möglichst reiner Stücke ergab aufser Spuren von Au und Cl:

S	As	Bi	Co	Ni	Fe	Cu
3,23	49,19	1,31	11,19	3,79	12,82	2,44

(1) Ann. Phys. **160**, 131. — (2) Vgl. JB. f. 1874, 1234. — (3) Vgl. hierzu die Bemerkungen M. Bauer's in JB. f. 1875, 1197. — (4) Zeitschr. Kryst. **1**, 8; Jahrb. Min. 1877, 405. — (5) Chem. News **36**, 167.

As_2O_5	MgO	Na_2O	K_2O	SiO_2	H_2O	Summe
2,30	0,94	0,30	0,40	9,71	1,52	99,14.

Das Erzgemenge berechnet sich hieraus zu 76,88 Proc. eisenhaltigen Speiskobalt, 7,09 Proc. Kupferkies, 5,46 Proc. Arseniate (Hörnesit, Kobaltblüthe u. s. w.), 9,71 Proc. Quarz. Für den Speiskobalt resultirt das Verhältnifs (Co, Ni, Fe) : (As, Bi, S) = 4450 : 6856 oder für $\overset{II}{R}$: As sehr annähernd wie 2 : 3. An Gold sind in der Tonne 6 Unzen (ungefähr 0,17 Prom.) enthalten.

A. Hilger (1) publicirt die von Mutschler ausgeführte Analyse eines nickelhaltigen *Magnetkieses* von Todtmoos, Schwarzwald:

S	Fe	Cu	Co	Ni	Summe	Spec. Gew.
40,46	56,58	0,54	0,48	1,82	99,88	4,12 bis 4,2.

Nach F. Sandberger (2) bildet dieser Magnetkies mit Kupferkies, Eisenkies, Molybdänglanz, graugrünem Orthoklas, grünem Mikroklin, braunem Glimmer und Cordierit eine kleine Lagerstätte in Gneifs. — G. Grattarola und d'Achiardi (3) verzeichnen am krystallisirten Magnetkies von Bottino, Italien, die Flächen: P (?), 0P, ∞P, 2P, 6P.

V. v. Zepharovich (4) beschreibt *Bleiglanz* von Habach im oberen Pinzgau, Salzburg. Derselbe ist im Quarz eines Glimmerschiefers oder auch diesem direct eingewachsen, gelegentlich auch in Drusen gleichzeitig mit Quarz und Weifsbleierz krystallisirt und zeigt eine sehr vollkommene Spaltbarkeit nach O, weniger deutlich nach ∞O∞. Nach dem Glühen ist die letztere Spaltbarkeit die deutlichere (5). Aufserdem werden die Individuen von Lamellen durchsetzt, welche nach dem Gesetze : Zwillingsebene eine Fläche von 3O3 interponirt sind.

(1) Ann. Chem. 185, 208; Zeitschr. Kryst. 1, 416; N. Rep. Pharm. 25, 569. — (2) Jahrb. Min. 1877, 167; Zeitschr. Kryst. 1, 526. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 1, 88. — (4) Zeitschr. Kryst. 1, 155; Jahrb. Min. 1877, 529. — (5) Gleiche Verhältnisse zeigte ein amerikanischer Bleiglanz, vgl. JB. f. 1863, 795.

Eine von Ph. Weselsky ausgeführte Analyse ergab 98,03 Proc. Schwefelblei und 1,97 Proc. Schwefelwismuth. — C. P. Williams (1) untersuchte acht Bleiglanze aus Jasper County im südwestlichen Missouri auf ihren Gehalt an Antimon und Kupfer und fand in Proc. :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	Mittel
Sb	0,07429	Spur	—	0,04912	0,32184	0,03328	0,02784	0,00709	0,06418
Cu	0,00478	—	—	—	0,04282	0,01038	0,03724	0,01517	0,01374.

Arsenik ist nur selten nachweisbar, ist aber sammt Kupfer und Antimon in der gleichzeitig brechenden Zinkblende enthalten. Ueber die Grubenwässer der gleichen Localität vgl. unter „Wasseruntersuchungen." — Gurlt (2) beschreibt Bleiglanz von der Grube Madonna bei Engelskirchen, Kreis Wipperfürth. Ziemlich häufig kommen Durchdringungszwillinge der Hexaëder vor, daneben derbe Massen, welche ringsum entwickelte Quarzpyramiden einschliefsen. — E. Weifs (3) untersuchte die Schlagfiguren des Bleiglanzes.

A. Weisbach (4) beschreibt als *Argyropyrit* einen, der chemischen Zusammensetzung nach zwischen *Sternbergit* und *Argentopyrit* stehenden *Silberkies* in rhombischen Krystallen von hexagonalem Typus von der Grube Himmelsfürst bei Freiberg. Eine von Cl. Winkler ausgeführte Analyse ergab die Werthe A., die sich auf die Formel $Ag_3Fe_7S_{11}$ (B.) beziehen lassen. Giebt man dem Sternbergit, $AgFe_2S_3$, die Formel $Ag_3Fe_6S_9$ (C.) und dem Argentopyrit, $AgFe_3S_5$, die Formel $Ag_3Fe_9S_{15}$ (D.), so lassen sich sämmtliche drei Körper unter dem gemeinschaftlichen Ausdruck $Ag_3Fe_{6+n}S_{9+2n}$ zusammenfassen, der also eine allgemeine Formel der Silberkiese darstellen würde :

		S	Ag	Fe	Summe	Spec. Gew.
A.	Argyropyrit (gef.)	32,81	29,75	36,28	98,84	4,206 bei 7,5°
B.	Argyropyrit (ber.)	32,96	30,34	36,70	100	—
C.	Sternbergit (ber.)	30,38	34,18	35,44	100	—
D.	Argentopyrit (ber.)	36,69	24,77	38,54	100	—

(1) Am. Chemist 7, 246. — (2) Aus Verh. des naturhist. Vereins der preufs. Rheinlande u. Westphalens in Jahrb. Min. 1877, 305. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 29, 208; Jahrb. Min. 1877, 831. — (4) Jahrb. Min. 1877, 906; 1878, 866.

F. W. Clarke (1) analysirte *Sylvanit* von der Grand View-Grube, Colorado. Das Mineral ist eingebettet in Quarz und mit Eisenkies innig gemengt.

A. Analyse, bei welcher der Gehalt an Schwefel nicht direct, sondern aus dem Eisen als FeS_2 bestimmt wurde. — B. Nach Abzug des Eisenkieses.

	Te	Au	Ag	Fe	S	Summe
A. (gef.)	52,96	26,89	10,55	4,45	5,62	99,97
B. (corr.)	58,91	29,85	11,74	—	—	100.

J. A. Krenner (2) beschreibt ein Tellurmineral von Nagyag, das Er chemisch (eine qualitative Analyse ergab nur Gold und Tellur) und krystallographisch vom Sylvanit unterscheiden zu müssen glaubt und mit dem Namen *Bunsenin* belegt. Es sitzt in kleinen, licht stahlgrau gefärbten, meist stark gerieften Krystallen auf Quarz, krystallisirt rhombisch und ist basisch spaltbar. An Flächen wurden $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, $0P$, ∞P, $\infty\breve{P}2$, $\infty\breve{P}3$, $\infty\bar{P}^3/_2$, $\infty\bar{P}2$, $\breve{P}\infty$, $\breve{P}2$ gefunden und als Fundamentalwinkel $\infty P = 86^0 20'$ und $\infty P : \breve{P}\infty = 71^0 53'$ gemessen. Vom Sylvanit, den Krenner ebenfalls für rhombisch krystallisirend hält, ergiebt ein Vergleich entsprechender Flächen Abweichungen bis zu 1^0 und darüber. G. vom Rath (3) beschreibt gleichzeitig dasselbe Mineral, nennt es aber, um Verwechslungen mit Bunsenit zu vermeiden, *Krennerit*. Er fand die Formen P, $\breve{P}2$, $^3/_2\bar{P}^3/_2$, $\bar{P}\infty$, $\breve{P}\infty$, $^1/_2\bar{P}\infty$, ∞P, $\infty\breve{P}2$, $\infty\bar{P}^3/_2$, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, $0P$, mafs die nach Krenner oben angegebenen Winkel zu $86^0 30'$ und $72^0 1^1/_2'$, also wenig von Diesem abweichend und berechnete daraus das Axenverhältnifs

$$a : b : c = 0{,}940706 : 1 : 0{,}504455.$$

Bunsen fand neben Tellur und Gold etwas Silber und eine Spur von Kupfer.

F. A. Genth (4) analysirte Seinen *Calaverit* (5) von Neuem und fand ihn nach der Formel $(Au_{7/8}Ag_{1/8})Te_2$ zusammen-

(1) Sill. Am. J. [3] 14, 286. — (2) Ann. Phys. [2] 1, 636. — (3) Berl. Acad. Ber. 1877, 292; Zeitschr. Kryst. 1, 614; Jahrb. Min. 1877, 825. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 950. — (5) Vgl. JB. f. 1868, 1000.

gesetzt. Das neue Vorkommen, in undeutlichen rhombischen oder monoklinen Krystallen vom spec. Gewicht = 9,043, fand sich auf der Keystone- und der Mount-Lion-Grube, Colorado.

F. A. Genth (1) nennt *Coloradoït* ein körniges Mineral, das mit Tellur und Quarz auf der Keystone- und Mount Lion-Grube, Colorado, und mit Tellur und Gold auf der Smuggler-Grube, Colorado, vorkommt. Die Analyse ergab : 60,89 Proc. Quecksilber und 39,02 Tellur = HgTe. Spec. Gewicht = 8,627.

A. Cossa (2) analysirte *Molybdänglanz*, der von Eisenkies und Kupferkies begleitet in Fettquarz eingewachsen zu Macchetto bei Quittengo unweit Biella, Provinz Novara, Piemont, vorkommt.

A. und B. Analysen. — C. Werthe der Formel MoS_2 :

	A.	B.	C.	Spec. Gew.
Mo	58,23	59,05	59,0	4,704
S	41,36	41,17	41,0	
	99,59	100,22	100.	

J. R. Santos (3) beschreibt als ungewöhnliche Aggregatsform des *Antimonglanzes* radialfaserige Kugeln von 6 bis 12 mm Durchmesser von der Cabell-Grube im Elk-Creek-Districte, Grant County, Oregon.

Da V. Fernandez (4) den *Selenwismuthglanz* Frenzel's (5), von Dana (6) *Frenzelit* genannt, schon 1873 als *Guanajuatit* beschrieben hat, so würde diesem Namen die Priorität gebühren. Der genaue Fundort ist die Catarina-Grube in der Sierra de Santa Rosa bei Guanajuato, Mexico. V. Fernandez und S. Navia (7) beschreiben von demselben Fundorte den *Silaonit*, ein derbes blaugraues Mineral, das mit dem Guanajuatit gemengt vorkommt und nach der Formel Bi_3Se zusammengesetzt ist.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 949. — (2) Gazz. chim. ital. 1877, 505. — (3) Chem. News **36**, 167. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **1**, 499; vgl. hierzu die Bemerkung A. Frenzel's in Jahrb. Min. 1877, 925. — (5) Vgl. JB. f. 1874, 1234. — (6) Second Appendix to the 5th Edition of Dana's Mineralogy, 22. — (7) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **1**, 499.

L. Sipöcz (1) analysirte *Miargyrit*, nach den Angaben A. Brezina's höchst wahrscheinlich von Felsöbanya stammend. Auf feinen Quarzkryställchen, die einen zersetzten Quarztrachyt überziehen, sind, von unten nach oben, Zinkblende, Miargyrit und Schilfglaserz aufgewachsen, letztere beiden theilweise von gleichzeitiger Bildung. Die Resultate ließen die Vermuthung entstehen, daß der bislang nur qualitativ untersuchte *Kenngottit* von demselben Fundorte mit Miargyrit identisch sei, wie für die krystallographischen Eigenschaften schon A. Weisbach (2) bewiesen hatte. Die unten gegebene Analyse, deren auffallend großer Verlust auf Rechnung einer Oxydationshaut zu setzen ist, welche im Hinblick auf die geringe Menge des Materials nicht entfernt werden konnte, bestätigte diese Vermuthung; beide Mineralien gehorchen der Formel $AgSbS_2$, in der ein Theil des Silbers durch äquivalente Mengen Blei ersetzt ist, respective sind isomorphe Mischungen von $Ag_2Sb_2S_4$ und $PbSb_2S_4$.

1. bis 4. *Miargyrit* : 1. und 2. Analysen, 3. Mittel, 4. umgerechnet, wobei Kupfer und Eisen nicht berücksichtigt und $Pb = Ag_2$ gesetzt wurde. — 5. und 6. *Kenngottit* : 5. Analyse; 6. Umrechnung unter denselben Annahmen wie die der Miargyritanalysen. — 7. Werthe der Formel $AgSbS_2$:

	S	Sb[1])	Ag	Pb	Cu	Fe	Summe	Sp. G.
1. (gef.)	21,66	40,86	32,74	3,95	0,50	0,23	99,93	5,273 bis 5,322
2. (gef.)	21,94	40,50	32,80	4,07	0,52	0,14	99,97	
3. (Mittel)	21,80	40,68	32,77	4,01	0,51	0,19	99,96	
4. (corr.)	21,80	40,68	36,95	—	—	—	—	
5. (gef.)	20,66	39,46	35,28	1,76	0,50	0,25	97,91	5,2918 bis 5,3822
6. (corr.)	20,66	39,46	37,12	—	—	—	—	
7. (ber.)	21,77	41,50	36,73	—	—	—	100.	

[1]) Die Abwesenheit von Arsen wurde ausdrücklich constatirt.

Auch A. Weisbach (3) nimmt Seine Untersuchungen über Miargyrit und verwandte Mineralien wieder auf (4) und berech-

(1) Ann. Chem. [illegible], 343; Min. Mitth. 1877, 213; Zeitschr. Kryst. 2, 111; Jahrb. Min. 1877, 941. — (2) In der im JB. f. 1865, 869 besprochenen Arbeit. — (3) Ann. Phys. [2] [illegible], 455; Jahrb. Min. 1878, 211. — (4) Vgl. JB. f. 1865, 869.

net, Seine älteren und Naumann's Angaben corrigirend, aus Messungen, welche durch Choulant und F. Wappler ausgeführt wurden, die Elemente :

Hauptaxe : Klinodiagonale : Orthodiagonale = 1 : 1,2850 : 0,9865.
Neigungswinkel : 48°38'.

Der *Kenngottit* wird auch von Ihm auf Grund einer von Richter ausgeführten Partialanalyse, welche neben Sb, S, etwas As und Pb 30,12 Proc. Ag und ein spec. Gewicht von 5,31 bis 5,47 bei 22° ergeben hatte, für eine blofse (silberarme) Varietät des Miargyrits erklärt. Demselben Mineral rechnet Weisbach das *fahle Rothgiltigerz* Hausmann's von Andreasberg bei, mit welchem seinerseits wieder Breithaupt's *Hypargyronblende (Hypargyrit)* höchst wahrscheinlich identisch ist (1). Richter fand in letzterem Mineral neben S, Sb und wenig As 36,02 Proc. Silber, Weisbach ein spec. Gewicht von 5,21 bis 5,27 bei 22°. Eine dieser Auffassung entgegenstehende Analyse des fahlen Rothgiltigerzes, von Du Ménil ausgeführt, wird mit Recht (sie stammt aus dem Jahre 1823) als veraltet bezeichnet.

A. Hilger und R. Sendtner (2) analysirten *Zinckenit* von der Grube Ludwig im Adlerbach bei Hausach, Schwarzwald.

1. Analyse. — 2. Nach Abzug von FeS_2.

	Sb	Pb	Fe	S	Summe	Spec. Gew.
1.	43,772	29,194	3,101	23,571	99,638	5,6
2.	47,06	31,40	—	21,54	100	—

Nach A. Pichler (3) fand sich im Glimmerschiefer zwischen Wiltau und Amras, Tirol, *Jamesonit* in feinkörnigen und faserigen Aggregaten und in einzelnen dem Gestein eingewachsenen Nadeln. Bei der Analyse erhielt Sarley nach Abzug der Bergart :

(1) Breithaupt's Angabe des Fundorts „Clausthal“ wird von Weisbach als fälschlich bezeichnet und in „Andreasberg“ corrigirt. — (2) Ann. Chem. 195, 205; Zeitschr. Kryst. (hier mit einer im Obigen benutzten Correctur); N. Rep. Pharm. 25, 568; vgl. auch die Notiz F. Sandberger's in Jahrb. Min. 1876, 514. — (3) Min. Mitth. 1877, 355; Zeitschr. Kryst. 2, 633.

S	As	Sb	Pb	Fe	Summe
21,66	0,39	34,02	40,39	3,43	99,89.

Spec. Gew. (durch anhängendes Gestein zu niedrig) = 5,2.

G. vom Rath (1) beschreibt Parallelverwachsungen am *Bournonit* von Nagyag. Vier säulenförmige Individuen sind locker mit einander verbunden, so dafs die Verticalaxen parallel verlaufen, aber ohne dafs in der gegenseitigen Lage ein Zwillingsgesetz sich nachweisen liefs. Im Querschnitt haben die Krystalle eine keilförmige Gestalt, deren Schneide nach dem Innern der Gruppe gerichtet ist. Unter den combinirten Flächen wurde ein neues Doma 3P̆∞ aufgefunden.

H. Kopp (2) beschreibt zur Richtigstellung einer Notiz A. Sadebeck's (3), der dieses Zwillingsgesetz an dem betreffenden Mineral nicht beobachtet hatte, tetraëdrische Zwillinge am *Fahlerz* von Bieber, Hessen, mit zu einander rechtwinkeligen Kanten der beiden Individuen. F. Sandberger (4) bespricht einen gleichen Zwilling von Grofskahl, Bayern, unweit des hessischen Fundorts. Eine von Mutschler ausgeführte Analyse des letzteren Erzès ergab :

Sb	As	Fe	Zn	Cu	Ag	Co	S	Summe
24,9	2,6	3,6	4,5	36,3	0,5	0,5	25,9	98,8.

Aufserdem Spur von Bi.

G. Seligmann (5) fügt zu den von C. Klein (6) am Fahlerze von Horhausen beobachteten Flächen noch 6O2 bei, das die längeren Kanten des Ikositetraëders 2O2 zuschärft. — A. Hilger (7) publicirt die von Mutschler ausgeführte Analyse eines Fahlherzes von der Grube Clara im Schapbachthale, Schwarzwald. Die gefundene Schwefelmenge blieb hinter der berechneten (27,9 Proc.) bedeutend zurück, so dafs offenbar ein schon theilweise zersetztes Material vorliegt.

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 602. — (2) Jahrb. Min. 1877, 62; Zeitschr. Kryst. 1, 94. — (3) Vgl. JB. f. 1872, 1095. — (4) Jahrb. Min. 1877, 275; Zeitschr. Kryst. 1, 527. — (5) Zeitschr. Kryst. 1, 335. — (6) Vgl. JB. f. 1871, 1137. — (7) Ann. Chem. 185, 206; Zeitschr. Kryst. 1, 416; N. Rep. Pharm. 25, 569; Jahrb. Min. 1877, 530.

Fe	Ag	Zn	Cu	As	Sb	Bi	S	Summe
4,2	0,9	3,0	40,2	11,2	17,0	0,4	23,0	99,9.

F. Becke (1) analysirte das bereits von Untchj (2) untersuchte Fahlerz von Kleinkogel bei Brixlegg, Tirol, wiederholt :

S	As	Sb	Ag	Cu	Fe	Zn	Summe	Sp. Gew.
26,55	8,50	15,80	0,23	40,84	1,44	6,26	99,62	4,721.

Diese von den Resultaten Untchj's nicht unbedeutend abweichenden Zahlen ergeben das Verhältnifs :

$$(\overset{I}{R}_2, \overset{II}{R}) : (As, Sb) : S$$
$$3,68 : 2 : 6,86.$$

L. F. Nilson (3) behandelt die in Schweden vorkommenden *Sulfosalze*. Den theilweise von Ihm, theilweise von Torbern Fegraus und E. Alén neu ausgeführten Analysen fügen wir einige ältere zum Vergleiche bei. Das unter 1 bis 5 analysirte Mineral sollte nach den Etiquetten mit Svanberg's Aphthonit von Gärdsjön, Wermland, identisch sein, ist aber ein der Formel $2(4\overset{I}{R}_2S, Sb_2S_3) + 4\overset{II}{R}S, Sb_2S_3$ gut entsprechendes *Fahlerz*. Uebrigens zeigt Nilson, dafs Svanberg's Originalanalyse (Nr. 6), welche Derselbe auf die Formel $7 RS, Sb_2S_3$ bezog (worin RS zum Theil als CuS anstatt Cu_2S angenommen werden mufs, um allen Schwefel unterzubringen), eben so gut der Formel $2(4Cu_2S, Sb_2S_5) + 4ZnS, Sb_2S_5$, worin 1 Cu durch Ag und 1 Zn durch Fe ersetzt wird, entspricht. Die Werthe dieser Formel $Cu_{15}AgZn_3FeSb_6S_{27}$ sind unter Nr. 7 beigefügt. Ferner macht Nilson darauf aufmerksam, dafs Atterberg's Analyse eines Gemenges von metallischem Wismuth mit einem Sulfosalze (Nr. 8) für das letztere die feste Formel $3RS, 2Bi_2S_3$, worin $3R = 2Pb + 1Fe$ (Nr. 9) berechnen läfst, wenn man 36,81 Proc. metallisches Wismuth annimmt. Endlich reproducirt Nilson Lundström's Analyse (Nr. 10) des von Nordenskiöld *Bjelkit* benannten Minerals, welches der Formel

(1) Min. Mitth. 1877, 273; Zeitschr. Kryst. 2, 315. — (2) Vgl. JB. f. 1872, 1095. — (3) Zeitschr. Kryst. 1, 417.

$FePb_2Bi_2S_6 = 3\overset{II}{R}S, Bi_2S_3$ (Nr. 11) entspricht. Aufser den genannten Sulfosalzen sind aus Schweden nur noch *Geokronit*, *Boulangerit* und *Kobellit* bekannt.

	S	Bi	Sb	Pb	Fe	Cu	Ag	Zn	Summe
1. (gef.)	28,56	—	26,85	—	0,95	41,06	6,16	0,71	99,29
2. (gef.)	28,58	—	26,96	—	0,81	n. best.	5,78	0,54	—
3. (gef.)	23,47	—	26,70	—	0,83	35,70	6,07	5,42	98,19
4. (gef.)	24,16	—	27,48	—	0,79	36,53	6,15	4,73	99,84
5. (gef.)	22,78	—	26,13	—	2,84	36,96	6,07	4,72	99,50
6. (gef.)	30,85	—	25,01	—	1,32 [1])	33,28	3,12	6,47	100
7. (ber.)	29,72	—	25,18	—	1,92 [1])	32,76	3,71	6,71	100
8. (gef.)	10,39	68,40	—	17,90	1,52	—	—	—	100,96 [2])
9. (corr.)	16,61	50,50	—	28,62	2,43	—	—	—	100 [3])
10. (gef.)	17,83	39,40	—	37,64	5,13	—	—	—	100
11. (ber.)	17,74	38,82	—	38,26	5,18	—	—	—	100.

[1]) Kobalthaltig. — [2]) Einschliefslich 1,15 Proc. Se und 1,60 Proc. Bergart. — [3]) Einschliefslich 1,84 Proc. Se.

A. Frenzel (1) beschreibt kleine *Luzonit*krystalle (2) von Mancayan, Luzon. Nach Frenzel ist der monokline oder vielleicht auch trikline Luzonit nicht nur vom rhombischen Enargit, sondern auch vom Clarit (3), mit dem ihn Zirkel (4) vereint, verschieden und vermuthlich mit Famatinit (5) isomorph.

Oxyde.

G. A. Koch (6) beobachtete Krystallnadeln von *Eis*, welche sich in einem lockeren Schutte gebildet hatten. In einer Länge von 6 cm und einem Durchmesser von 0,2 bis 0,5 mm waren die Nadeln gewöhnlich zu Gruppen von 1 cm Dicke vereint, an welche oben und unten eine dünne Erdschicht fest gefroren

(1) Min. Mitth. 1877, 303. — (2) Vgl. JB. f. 1874, 1240. — (3) Vgl. JB. f. 1875, 1208. — (4) Naumann's Elemente der Mineralogie, 10. Auflage, 328. — (5) Vgl. JB. f. 1874, 1240; f. 1875, 1208. — (6) Jahrb. Min. 1877, 449.

war, während sich einzelne Nadeln und Bündel, nur mit der einen dieser Schichten verbunden, am freien Ende krümmten. Der Ort der Bildung war der Osterbuckel zwischen St. Anton am Arlberge und dem Fervall.

A. Cossa (1) analysirte den *Periklas* aus dem Predazzit (2) des Monte Somma, der von 9 bis 41 Proc. der Gesammtmasse des Gesteins bildet :

MgO	FeO	Summe	Spec. Gew.
95,39	4,56	99,95	3,642.
95,78	4,18	99,91	

Künstlich stellte Cossa isotrope Blättchen von Periklas dar, indem Er Magnesiumsulfat und Chlornatrium 4 Stunden lang im Platintiegel schmolz und langsam erkalten liefs. Wurde etwas Eisensulfat zugesetzt, so resultirten gröfsere Blättchen, die 0,96 Proc. FeO enthielten.

E. Fremy und Feil (3) berichten über Erperimente zur künstlichen Darstellung des *Korunds* und einiger Silicate. Bei längerem Erhitzen eines Gemenges von gleichen Theilen Mennige und Thonerde bis zur Rothgluth entsteht ein glasiger Körper, der sich als Bleisilicat herausstellt und dessen Silicium dem Tiegel entstammt und weifser, in hexagonalen Prismen krystallisirter Korund. Ein Zusatz von 2 bis 3 Proc. Kaliumdichromat liefert *Rubin*, von etwas Kobaltoxyd mit einer Spur Kaliumdichromat *Sapphir*. Die Proben ritzen Quarz und Topas und besitzen ein spec. Gewicht von 4,0 bis 4,1. Die Rubine entfärben sich wie die natürlichen vorübergehend durch Glühen. Nach einer anderen Methode werden zwei Tiegel verwandt, von denen der eine dem anderen, in welchem sich gleiche Theile Thonerde und Fluorbaryum befinden, als Decke dient. Bei Beendigung des Experiments findet man im unteren Tiegel rosenrothe Rubine, im oberen farblose lange, mitunter auch kürzere klinorhombische Prismen, welche aus

(1) Gazz. chim. ital. 1877, 398; Ber. 1877, 1747 (Corresp.). — (2) Vgl. diesen JB. unter „Carbonate“. — (3) Compt. rend. 85, 1029; Zeitschr. Kryst. 2, 515.

SiO_2	BaO	Al_2O_3
34,32	35,04	30,37

bestehen. Erklärt wird der Procefs durch die Annahme einer Bildung zunächst von Baryt und Fluoraluminium, das sich zu Fluorwasserstoff und Thonerde zersetzt, zugleich aber als Transportmittel des Baryts dienen mufs, der zusammen mit einem Theile der Thonerde und dem aus den Tiegeln stammenden Silicium das Doppelsilicat bildet. Endlich erhielten die Verfasser einen in monoklinen oder triklinen spiefsigen Prismen krystallisirenden Körper, vermuthlich *Disthen*, durch Zusammenschmelzen von Fluoraluminium und Kieselerde. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Verlust
47,65	51,85	0,50.

Der Zusatz von Borsäure anstatt der Kieselerde lieferte ein entsprechendes Borat.

Nach G. Uzielli (1) kommt *Eisenglanz*, tafelförmig krystallisirt, in unregelmäfsigen Zonen im Sandstein von Calafuria bei Livorno vor. C. De Stefani (2) bezieht diese Funde auf aus Elba importirte Erze, wogegen G. Uzielli (3) wenigstens einen Theil Seines Untersuchungsmaterials für autochthonisch hält. — Ueber gesetzmäfsige Verwachsungen zwischen Eisenglanz und Rutil siehe unter letzterem; ferner eine Notiz über schottische *Rotheisenerze* unter „Eisenspath". — H. Bücking (4) veröffentlicht Studien über *Eisenglanz* und *Titaneisen* vom Binnenthal. Eine Tabelle führt als an beiden Mineralien bisher bekannt 78 Formen auf; die Arbeit selbst fügt 22 neue bei, von denen 17 sicher bestimmt werden konnten, die meisten mit sehr complicirten Ableitungszahlen. Der untersuchte Titaneisenkrystall zeigte deutlich *tetartoëdrische* Entwickelung. Ferner fügt

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 1, 89; Jahrb. Min. 1877, 302. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 508; Jahrb. Min. 1877, 840. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 509; Jahrb. Min. 1877, 841. — (4) Zeitschr. Kryst. 1, 562; Jahrb. Min. 1877, 939.

Bücking den von G. vom Rath und von Seligmann (1) beschriebenen gesetzmäſsigen Verwachsungen von Rutil mit Eisenglanz und Magneteisen aus dem Binnenthale noch eine solche zwischen Magneteisen und Eisenglanz von demselben Fundorte bei. Die Oktaëderfläche des ersteren liegt der Basis, die Oktaëderkanten den Zwischenaxen des letzteren parallel. — E. Cohen (2) analysirte ein an Magnesium reiches Titaneisen, das sich in rundlichen Körnern im Diamanten führenden Sande von Du Toits Pan, Südafrika, vorfindet :

	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	MgO	X[1]	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	52,69	6,91	26,50	11,85	2,07	100,02	4,436 bei 14°.
B. (corr.)	53,79	7,05	27,06	12,10	—	100	

[1]) Rückstand.

Von den Diamantengräbern wurde dieses Titaneisen lange Zeit für Carbon gehalten (3).

A. Frenzel (4) bestimmte zwei Mineralien, welche A. B. Meier in einer vulkanischen Gegend auf Ternate, Molukken, gesammelt hat, als *arsenige Säure* und als *Quecksilberchlorid*. Nach dem Sammler können es im Hinblick auf die örtlichen Verhältnisse unmöglich Kunstproducte sein.

P. Groth (5) beschreibt *Amethyste* aus Brasilien, welche Er als Vierlinge deutet, so zwar, daſs einem Durchdringungszwilling aus einem rechts und einem links gebildeten Individuum, beide nach $\infty P 2$ verwachsen, Schichten eingelagert sind, welche unter einander nach demselben Gesetze verbunden, mit dem gleich (rechts oder links) gebildeten Theile des Stammkrystalls aber nach dem gewöhnlichsten Gesetze am Quarz (parallele Axen, R mit —R sich deckend) verwachsen sind. An Flächen wurden u. A. beobachtet : 0P, rauhflächig, $\frac{{}^2/_3 P 2}{4}$, rechts und links, einmal auch $\frac{{}^4/_3 P 2}{4}$. — N. S. Maskelyne (6) bespricht

(1) Vgl. diesen JB. unter Rutil. — (2) Jahrb. Min. 1877, 695. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1258. — (4) Min. Mitth. 1877, 305. — (5) Zeitschr. Kryst. 1, 297; Jahrb. Min. 1877, 785. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 1, 67; Jahrb. Min. 1877, 301.

*Quarz*krystalle mit 0 P. — E. S. Dana (1) publicirt Seine Arbeit über Verwachsungen von Quarz- und Kalkspathkrystallen wiederholt (2). — F. Hornstein (3) bestreitet die allgemeine Gültigkeit der von H. Fischer (4) aufgestellten Behauptung, nach welcher das Schillern des *Katzenauges* lediglich von der parallelen Faserung des Quarzes, nicht aber von fremden Einschlüssen herrührt. Hornstein fand vielmehr an Vorkommnissen von Hof und Treseburg das Schillern auf solche Stücke beschränkt, welche fremde Einschlüsse enthielten, fehlend, wo diese fehlten. Die Faserstructur selbst aber führt auch Er übereinstimmend mit H. Fischer auf pseudomorphe Bildung des Quarzes zurück. — G. vom Rath (5) beschreibt eine *Chalcedon*mandel aus Brasilien, 45, 35 und 15 mm grofs. Sie besitzt, nach dem Geräusch beim Bewegen zu schliefsen, eine nur dünne Schale und ist zu drei Viertel mit Flüssigkeit gefüllt.

A. v. Lasaulx (6) fand an *Tridymit* sehr reiche Quarzrhyolithe zu Antrim, Irland.

J. B. Hannay (7) setzte einen *Opal* mit 8,85 Proc. Wasser, der Formel 3 SiO_2, H_2O entsprechend, einem trockenen Luftstrome von 100° aus. Es entwichen 5,01 Proc. Wasser sehr schnell, wodurch die Verbindung 6 SiO_2, H_2O entstand, der Rest sehr langsam. Eine künstlich dargestellte Verbindung SiO_2, 4 H_2O wandelte sich unter gleichen Bedingungen rasch zu SiO_2, H_2O, weniger schnell zu 6 SiO_2, H_2O um, während der Rest Wasser auch hier nur ganz langsam entwich. — W. M. Paterson (8) beschreibt *Infusorienerde* vom Ciste Mairearad, einem der höchsten Berge der Grampians in Invernefsshire, Schottland. Das durch grofse Leichtigkeit ausgezeichnete Material, das sehr viele

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 39. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 1226. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 96; vgl. hierzu die Bemerkung Sandberger's in Jahrb. Min. 1877, 276 und die Fischer's in Jahrb. Min. 1877, 811. — (4) Vgl. JB. f. 1874, 1244. — (5) Aus Verh. d. naturhist. Vereins d. preuß. Rheinlande und Westphalens in Jahrb. Min. 1877, 302. — (6) Jahrb. Min. 1877, 62. — (7) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 1, 518. — (8) Chem. News 35, 151.

Diatomeenspecies führt, ist frisch grauweiſs, geglüht vollkommen weiſs und bis auf einen Rest von 7,6 Proc. in Kalilauge löslich. Nachgewiesen wurde es in einer Mächtigkeit von 0,3 bis 1,2 m über eine Fläche von 40 a. Die geglühte Substanz enthielt :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	X [1])	Summe
95,66	3,08	Spur	0,28	1,25	100,27.

[1]) Verlust bei stärkerem Glühen.

A. E. Törnebohm (1) fand, daſs *Zirkon* ein weit verbreiteter accessorischer Gemengtheil in schwedischem Felsitporphyr, Eurit, Hälleflinta, Gneiſs ist, besonders häufig aber in schwedischen Graniten, während er auch in solchen aus der Schweiz, Sachsen, Tirol und Nordamerika nachgewiesen wurde. — Nach G. A. König (2) enthält der Zirkon, der in Krystallen bis zu 6 mm Länge von der Combination P . ∞P∞ im Amazonensteine von Pikes Peak, Colorado, zugleich mit Columbitnadeln vorkommt :

SiO_2	ZrO_2	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
28,00	60,00	8,93	3,47	100,40	4,065.

Derselbe (3) analysirte ferner Zirkon, der in Krystallen der Combination P . 0P . ∞P in Quarz oder Astrophyllit (4) eingewachsen in El Paso County, Colorado, vorkommt :

SiO_2	ZrO_2	Fe_2O_3	MgO	Summe	Spec. Gew.
29,70	60,98	9,20	0,30	100,18	4,538 bei 12°.

Dieſs würde die empirische Formel $\overset{III}{Fe_2}Si_{10}Zr_{10}O_{43}$ ergeben. Zahlreiche Messungen der von mikroskopischer Kleinheit bis 6 mm Kantenlänge entwickelten Krystalle ergaben gleiche Polkanten, nur einmal wurden dieselben different zu 120°56′ und 123°15′ gefunden. — G. Spezia (5) beweist durch das Verhalten in der Oxydations- und Reductionsflamme, daſs die rothe Färbung der Zirkone auf einem Gehalte an Eisenoxyd, das

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 97. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 203. — (3) Zeitschr. Kryst. **1**, 432; Jahrb. Min. 1877, 944. — (4) Vgl. diesen JB. unter Glimmergruppe. — (5) Ber. 1877, 295 (Corresp.); im Ausz. Zeitschr. Kryst. **1**, 399; Jahrb. Min. 1877, 303.

künstliche Entfärben derselben auf der Reduction des Oxyds zu Eisenoxydul beruht. Entfärbte Exemplare werden, im Sauerstoffstrome erhitzt, wieder roth, sehr eisenreiche in der Reductionsflamme nicht farblos, sondern grünlich. Auch die grüne Farbe der *Idokrase* beruht auf Eisenoxydul[1] und läfst sich in der Oxydationsflamme in Roth verwandeln.

A. E. Nordenskiöld (1) analysirte *Thorit* von Arendal, der sich in quadratischen Combinationen der Formen ∞P . P von harzbrauner Farbe und Fettglanz vorfindet. Optisch soll er sich wie ein amorpher Körper verhalten und wird deshalb von Nordenskiöld als eine Pseudomorphose nach einem unbekannten, mit Zirkon isomorphen Mineral gedeutet. Die zweite Analyse bezieht sich auf kleine Krystalle (wohl ebenfalls quadratisch mit ∞P∞ . P) von Ytterby, vermuthlich mit dem amerikanischen *Kyrtolith (Cyrtolith)* identisch.

1. Thorit. — 2. Kyrtolith.

	SiO_2	P_2O_5	CaO	MgO	X [1])	ThO_2	Fe_2O_3	UO	PbO
1.	17,04	0,86	1,99	0,28	1,39	50,06	7,60	9,78	1,67.

[1]) Ceriumoxyde.

Aufserdem 9,46 Proc. H_2O. — Summe = 100,13. — Spec. Gew. = 4,38.

	SiO_2	ZrO_2	X [1])	Y [2])	CaO	MgO	FeO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
2.	27,66	41,78 [3])	8,49	3,98	5,06	1,10	Spur	12,07	100,14	3,29.

[1]) Erbium- und Yttriumerde. — [2]) Ceriumoxyde. — [3]) Mit etwas Thonerde.

F. Becke (2) giebt eine kritische Zusammenstellung der am *Zinnstein* beobachteten Formen und berechnet aus eigenen Messungen : Hauptaxe zu Nebenaxen, wie 1 : 0,67232. Die mikroskopische Untersuchung eines noch im Muttergesteine, einem Quarz, eingeschlossenen *Holzzinns* lehrt, dafs die Aggregate bildenden Nadeln mit den Formen des Nadelzinnerzes übereinstimmen. In einem Zinnstein von Schlackenwald wurde gefunden :

SnO_2	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	Summe
98,74	0,19	0,12	0,41	99,46.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 1, 383; Jahrb. Min. 1877, 587. — (2) Min. Mitth. 1877, 243; Zeitschr. Kryst. 2, 316; Jahrb. Min. 1878, 76.

E. Charlon (1) berichtet über Zinnerzgruben bei dem Dorfe Lampiglia in Toscana, welche seiner Zeit bereits von den alten Etruskern bearbeitet und erst neuerdings wieder eröffnet wurden. Zwei von Blanchard analysirte Proben ergaben außer Spuren von Blei und Wismuth :

SnO_2	Fe_2O_3	$CaCO_3$	Summe
92,40	3,49 [1])	3,34	99,23
75,18	4,00	19,64	98,82.

[1]) Anstatt der, wie die Summe zeigt, fälschlichen Angabe 3,94 (F. N.)

G. H. F. Ulrich (2) berichtet über eine reiche Zinnerzlagerstätte am Mount Bischoff in Tasmanien.

G. vom Rath (3) beschreibt *Rutil* in Formen des Eisenglanzes. Die Kryställchen der Combination P.P∞.∞P.∞P∞.∞P2 und einiger anderer achtseitiger Prismen sind so gestellt, daſs ihre Hauptaxen den drei Diagonalen der Basis des Eisenglanzes, ∞P∞ der Basis selbst parallel liegen. Daſs es sich um keine bloſse Ueberrindung handelt, sondern um eine vollkommene Pseudomorphose, zeigt das Innere der Aggregate, das aus feinkörnigem Rutil besteht. Die Stücke stammen von der Alp Lercheltini im Binnenthale. — Am Rutil von Hot Springs unfern Magnet Cove, Arkansas (4), kommen Achtlinge vor, welche parallel den zu einer Polkante zusammenstoſsenden Flächen von P∞ verwachsen sind. Da diese Polkante 45°2′ beträgt, so bildet eine achtmal wiederholte Zwillingsbildung fast genau einen geschlossenen Kreis. — G. Seligmann (5) schildert gesetzmäſsige Verwachsungen von Rutil mit Magneteisen, das in tafelförmig verzerrten Oktaëdern krystallisirt. Die verticalen Combinationskanten des ersteren liegen den Kanten, die Fläche ∞P∞ der vorwaltenden Fläche des Magneteisenoktaëders parallel. — P. v. Jeremejew (6) bestimmte neue Krystallformen am *Ilmenorutil*. Auſser dem durch v. Kokscharow (7) erwähnten

(1) Im Ausz. Dingl. pol. J. **224**, 653. — (2) Jahrb. Min. 1877, 494. — (3) Zeitschr. Kryst. **1**, 13; Jahrb. Min. 1877, 297 u. 298. — (4) Vgl. JB. f. 1876, 1227. — (5) Zeitschr. Kryst. **1**, 340; Jahrb. Min. 1877, 828. — (6) N. Petersb. Acad. Bull. **24**, 533; Zeitschr. Kryst. **2**, 504. — (7) JB. f. 1857, 661.

Fundorte an der Ostseite des Ilmensees, 5,3 km vom Hüttenwerk Miask entfernt (in Miascit, von Phenakit, Topas und Amazonenstein begleitet), sind nach Ihm neuerdings noch folgende drei Fundorte bekannt geworden : Südseite des Ilmensees unweit der Blumowskoigrube; Lobatschew'sche Grube am See Argajasch im Granit mit Topas, Phenakit und Beryll; eine alte Topasgrube am See Wschiwoje, zwischen den beiden oben genannten Seen, 4,2 km nördlich von v. Kokscharow's Fundort entfernt. Aufserdem mufs nach Stücken abweichender Formen und anderer Paragenesis noch ein weiterer, doch nicht eruirbarer Fundort existiren. Zu den Formen P und P∞, welche schon von v. Kokscharow beschreibt, fügt der Verfasser bei : $^9/_8$P, 2P, P$^3/_2$, P3, 5P∞, ∞P, ∞P$^3/_2$, ∞P3, ∞P4, ∞P∞, 0P, ferner Zwillinge nach P∞ und 3P∞, den beiden auch am Rutil bekannten Gesetzen. Zahlreiche Messungen führen zu den Elementen : Polkante der Grundpyramide 123°9′10″, Randkante 84°37′14″, a : c = 1 : 0,6436536 in naher Uebereinstimmung mit Rutil. Die Krystalle, sämmtlich Zwillinge, einige Vierlinge (und zwar so, dafs das erste Individuum mit dem zweiten und das dritte mit dem vierten nach P∞, das erste mit dem dritten und das zweite mit dem vierten nach 3P∞ verwachsen ist) werden in sieben Typen eingeordnet, zu denen der Wschiwojesee die formenreichsten Exemplare liefert.

A. Schrauf (1) publicirt morphologische Studien über den *Brookit*, dessen Krystalle Er in drei Typen, die von Tremadoc, die aus Ulster County, New York, und die der englischen, russischen und schweizer eintheilt. Alle werden auf ein monoklines System zurückgeführt mit den Elementen :

		a : b : c	Axenschiefe
Typ.	I.	0,844149 : 1 : 0,93887	90°20′
„	II.	0,846931 : 1 : 0,93795	90°39,3′
„	III.	0,841419 : 1 : 0,943441	90° 6,5′.

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 74, 535; Zeitschr. Kryst. 2, 306; Jahrb. Min. 1877, 408; vgl. hierzu die Bemerkungen N. v. Kokscharow's in Jahrb. Min. 1877, 800 und Schrauf's Gegenäufserungen in Jahrb. Min. 1878, 50.

Der Brookit ist nach Schrauf isomorph mit Wolfram, ein Verhältnifs, das am besten durch die Formel $TiTiO_4$ ausgedrückt wird. An neuen Formen wurden beobachtet : $-{}^{11}/_{14}P{}^{11}/_{14}$, $+{}^{10}/_{13}P{}^{5}/_{3}$, $+{}^{11}/_{6}P22$. Ueber die Folgerungen hinsichtlich der optischen Eigenschaften wurde oben (1) referirt.

Nach M. M. Pattison Muir (2) enthielt ein *Pyrolusit* von Bathurst, Neusüdwales, aufser Spuren von Zink und Natrium :

MnO_2	MnO	Fe_2O_3 Al_2O_3	SiO_2	H_2O	Summe
78,72	3,66	6,50	5,80	4,75	99,43.

Ueber *Cervantit* vgl. unten „Antimoniate."

J. Strüver (3) fand an den *Pleonasten* Latiums (4) die Formen O, ∞O∞, ∞O, 3O3, 2O2, 6O6, 3O, 7O, ∞O3, 5O$^5/_3$, unter denen 3O, 7O, ∞O3, 2O2, 6O6 und 5O$^5/_3$ für Spinell neu sind. Die Krystalle sind selten lose, gewöhnlich in den Auswürflingen eingewachsen.

A. Knop (5) wies in den Olivinknollen (6) des Lützelbergs, Kaiserstuhlgebirge, ein chromhaltiges Mineral nach, dessen Chromgehalt dem eines ächten *Chromeisens* nahe kommt und den des Picotits bedeutend übersteigt :

Cr_2O_3	Al_2O_3	FeO	MgO	Summe
46,87	20,06	12,98	20,55	100,25 [1]).

1) Unbedeutende Differenz zwischen Summe und Posten. (F. N.)

Man kann sich diese Werthe zu 59,05 Proc. $MgCr_2O_4$, 27,94 Proc. $MgAl_2O_4$ und 13,97 $FeFe_2O_4$ (Summe = 100,96) gruppirt denken. — A. Christomanos (7) publicirt 52 Analysen griechischer und kleinasiatischer Chromeisensteine. Indem wir hinsichtlich der Analysen selbst auf das Original verweisen müssen, sei betreffs der Deutung derselben erwähnt, dafs Christomanos Thonerde, Magnesia, Kalk, Eisenoxyd und Kieselsäure als zufällige Bestandtheile, nicht als isomorphe Beimengungen

(1) Vgl. diesen JB. S. 179. — (2) Chem. News 35, 6. — (3) Zeitschr. Kryst. 1, 233. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1252. — (5) Jahrb. Min. 1877, 697. — (6) Vgl. diesen JB. unter „Olivin". — (7) Ber. 1877, 343.

auffaſst. Zwischen FeO und Cr_2O_3 besteht nach Ihm zwar ein für das einzelne Vorkommen festes Verhältniſs, doch führt nur ein Theil der Analysen auf 1 : 1; daneben resultirt 2 : 1, 3 : 2 und 2 : 3.

J. Strüver (1) beschreibt unter den Mineralien Latiums (2) das *Magneteisen*, welches sich theils als Gemengtheil der Laven, theils in den Drusenräumen, theils in losen Krystallen sowohl in Aschen und Tuffen, als in den Sanden der Bäche und Seen vorfindet. An Formen wies Strüver O, ∞O∞, ∞O, 2O2, 3O3, ∞O3, 5O$^5/_3$ nach; darunter sind 2O2 und ∞O3 neu für Magneteisen. Während ältere Angaben einigen der Varietäten einen sehr hohen Gehalt an Titan zuschreiben, konnte Strüver in keiner derselben mehr als bloſse Spuren auffinden. — A. Knop (3) analysirte ein titanhaltiges Magneteisen aus Einschlüssen im Sanidin-Hauyn-Phonolith vom Horberig bei Oberbergen im Kaiserstuhlgebirge. Ueber die sonstigen Bestandtheile der Einschlüsse und die zur Titanbestimmung eingeschlagene Methode vergleiche unter Granat. Die Analyse ergab :

Fe_2O_3	TiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	Summe
88,41	4,08	6,85	4,57	Spur	103,91.

Es entsprechen diese Werthe :

Fe_3O_4	$Fe(Fe, Ti)_2O_4$	$MgAl_2O_4$	$MgFe_2O_4$	Summe
69,84	11,42	9,54	9,40	100,29.

Eine weitere Magneteisenanalyse siehe oben (4) und eine Notiz unter „Eisenspath". — Gesetzmäſsige Verwachsungen zwischen Magneteisen und Rutil wurden unter Rutil (5) besprochen.

G. C. Broadhead (6) beschreibt bis 20 mm groſse *Göthit*krystalle aus Kalkspathadern, die die Sphärosiderit-Septarien des Thonschiefers der Kohlenformation am Chariton Flusse, Adair County, Missouri, durchziehen.

(1) Zeitschr. Kryst. **1**, 230. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1252. — (3) Zeitschr. Kryst. **1**, 64. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1250. — (5) Vgl. diesen JB. S. 1277. — (6) Sill. Am. J. [3] **12**, 420.

Eine Notiz über spanische *Brauneisenerze* vgl. unter „Eisenspath".

F. Sandberger (1) nennt *Heubachit* ein schwarzes, auf Schwerspath in dünnen Anflügen, Dendriten oder kleinkugeligen Aggregaten auftretendes Mineral von der Grube St. Anton im Heubachthal bei Wittichen, Schwarzwald. Die von Zeitzschel ausgeführte Analyse ergiebt die Formel $3(Co, Ni, Fe, Mn)_2O_3 + 4H_2O$:

Co_2O_3	Ni_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	H_2O	Summe	Spec. Gew.
65,50	14,50	5,18	1,50	12,59	99,22	3,75.

J. R. Santos (2) beschreibt als *Antimonocker* ein strohgelbes bis braunes Mineral, das Adern im Antimonglanz von Sevier County, Arkansas, bildet und offenbar aus diesem entstanden ist. Die bis pfundschweren stengeligen oder blätterigen Massen haben ein spec. Gew. = 5,58 und eine Härte von etwas über 4. Die Analyse führt auf ein Verhältnifs $Sb : O : H_2O = 4 : 8 : 1$. J. W. Mallet ist geneigt, diefs Resultat auf ein Gemenge von *Cervantit* (Sb_2O_4) und *Stiblith* ($H_2Sb_2O_5$) zu deuten.

Sb [1])	O	H_2O	X [2])	Summe
76,15	19,85	3,08	0,92	100.

1) Aus der Differenz. — 2) Beigemengtes Silicat.

Ferner vgl. über *Antimonocker* unter „Antimoniate".

Th. Morawski und J. Stingl (3) untersuchten eine gröfsere Anzahl von *Manganerzen* vom Arschitzaberge in der Bukowina, welche neuerdings eine viel begehrte Handelswaare geworden sind. Die Analysen beziehen sich auf folgende Proben :

1. Mürbe, zerklüftete, stark abfärbende blauschwarze Massen. — 2. Mattglänzende Massen, traubig, dicht, schalig. — 3. Stalaktistischer Ueberzug auf derbem Erz. — 4. Kleintraubig, mit unregelmäfsig muscheligem, stark glänzendem Bruche. — 5. Hauptmasse der Handelswaare, dicht, derb, blauschwarz. — 6. Poröse Masse, von Quarzadern und einem aus Eisenphosphat und Brauneisenstein bestehenden, gelben Mulm bestehend. — 7. Schieferige Masse, zwischen deren einzelne Lagen sich die unter Nr. 4. geschilderte Varietät ein-

(1) Münch. Acad. Ber. 1876, 238; Zeitschr. Kryst. 1, 415; Jahrb. Min. 1877, 299. — (2) Chem. News 36, 167. — (3) J. pr. Chem. [2] 15, 228.

drängt. — 8. Umwandlungsproduct aus Nr. 9. — 9. Krystallinisches rosenrothes Kieselmangan, oft mit einem structurlosen schwarzbraunen Umwandlungsproduct (Nr. 8) bedeckt und von feinstrahligen Eisenoxydhydraten durchzogen. — 10. bis 12. Silicate aus Nr. 4., 5. und 7., durch Zersetzung gröfserer Mengen vermittelst Salzsäure erhalten.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
O :	15,75	15,04	14,75	13,88	13,39	7,66	1,50	38,87[1])
MnO :	75,07	71,81	73,98	68,74	66,41	36,71	7,15	5,30
Fe_2O_3 :	4,97	6,31	2,36	2,67	10,23	11,45	6,22	5,25
CaO :	1,05	0,77	1,26	0,47	0,74	0,72	0,73	0,61
MgO :	Spur	Spur	0,13	0,13	0,16	Spur	0,23	0,30
Na_2O :	0,58	1,37	1,79	1,23	1,32	0,59	1,53	0,21[2])
H_2O :	2,87	2,93	4,22	3,00	4,69	4,34	2,16	7,15
P_2O_5 :	0,96	0,91	0,95	0,34	0,87	0,29	0,38	—
SiO_2 (löslich) :	0,55	0,56	0,45	0,68	0,41	0,74 }	79,99	{ 29,42
Silicat :	—	1,26	0,29	8,88	1,63	38,44 }		{ 13,56
Summe :	101,80	100,96	100,18	100,02	99,85	100,94	99,89	100,67.
MnO_2 :	85,65	81,80	80,20	75,52	72,81	41,66	8,18	38,87
MnO :	5,17	5,05	8,53	7,10	6,99	2,71	0,47	5,30
H_2O bei 100 bis 110° :	1,62	1,00	2,22	0,68	3,43	2,01	0,65	n. best.
Spec. Gew. :	4,435	4,471	3,882	3,979	4,027	n. best.	2,661	n. best.

1) MnO_2. — 2) Alkalien.

	SiO_2	MnO	FeO	CaO	MgO	Na_2O	P_2O_5	Summe	Sp. Gew.
9.	48,11	43,17	4,31	3,00	1,78	0,18 [1])	Spur	100,45	3,624
10.	85,40	5,82	6,67	1,87	0,75	0,80	—	100,51	—
11.	85,93	7,80	3,16	1,83	0,29	0,81	—	99,82	—
12.	99,15	0,11	1,02	Spur	Spur	—	—	100,28	—

1) Alkalien.

Bei der Berechnung der Nummern 1 bis 5 kamen das Silicat, die lösliche Kieselsäure und die Phosphorsäure mit einer entsprechenden Menge Eisenoxyd als Phosphat in Abzug, während Mangandioxyd, Manganoxydul, der Rest Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Alkalien und Wasser als wesentliche Bestandtheile der Erze betrachtet werden. Es resultiren dann, alle Metallatome auf zweiwerthige reducirt, folgende Verhältnisse :

	1.	2.	3.	4.	5.
$\overset{II}{R}$	1	1	1	1	1
O	1,79	1,71	1,68	1,71	1,60

oder :

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel
$\overset{II}{R}$	3	3	3	3	3	3
O	5,37	5,15	5,05	5,15	4,80	5,10.

Giebt schon die erste Reihe darüber Gewifsheit, dafs die betreffenden Erze als *Psilomelane* zu bezeichnen sind, womit die übrigen Bestandtheile und Eigenschaften übereinstimmen, so zeigt die zweite Reihe, dafs sie sich ungezwungen der von Laspeyres (1) angenommenen Formel H_4MnO_5 unterordnen lassen, wenn dieselbe, $H_2 = \overset{II}{R}$ gesetzt, zu $\overset{II}{R}_3O_5$ verallgemeinert wird. — Die den Proben 4 und 5 beigemengten Silicate sind, wie die Analysen 10 und 11 mit Nr. 9 verglichen zeigen, umgewandeltes Kieselmangan, das wohl überhaupt, da der Lagerstätte Mangancarbonat vollkommen fremd ist, als das Muttermineral auch der Psilomelane zu betrachten ist. Der Rückstand Nr. 12 aus Nr. 7 ist wesentlich Quarz.

Haloïdsalze.

Nach W. Smith (2) ist eine weifse, harte, offenbar aus Schmelzflufs erstarrte Salzmasse in einer Spalte der Innenseite des Vesuvkraters zusammengesetzt aus :

KCl	NaCl	K_2SO_4	Summe
67,13	31,01	1,86	100.

J. Niedzwiedzki (3) fand in faserigem *Sylvin* von Kalusz 60 bis 80 Proc. Chlorkalium neben Chlornatrium. Eingewachsen kommen 3 bis 4 cm grofse Kugeln von Anhydrit vor. — Neugebildetes *Steinsalz* zeigte die Combination $\infty O\infty . \infty O2$. — A. Koch (4) beschreibt ebenfalls neu gebildetes Steinsalz in unausgebauten Würfeln von Maros-Ujvar in Siebenbürgen,

(1) Vgl. JB. f. 1876, 1230. — (2) Chem. News 36, 57. — (3) Min. Mitth. 1877, 95; Zeitschr. Kryst. 1, 517. — (4) Min. Mitth. 1877, 322.

Ueberkrustungen der Holzzimmerung eines verlassenen Schachtes bildend. — O. Fraas (1) giebt eine Notiz über das indische Steinsalz und die dasselbe begleitenden Mineralien. Die letzteren sind aufser Gyps (in diesem krystallisirter Rosenquarz) Sylvin, Kieserit, Glauberit (2), Blödit (2). Das Hauptlager ist das der Mayo Salt Mines (Wurcha) bei dem Dorfe Khiurah bei Pind Dadan Khan. — C. Ochsenius (3) behandelt den Procefs der Steinsalzbildung mit besonderer Anwendung auf die Salzvorkommnisse von Stafsfurt und Douglashall. Er nimmt als Ort der Ablagerung Meerbusen an, deren Communication mit dem freien Meere durch eine fast bis zur Oberfläche reichende Barre theilweise gestört ist. Die Verdunstung liefert in dem Meerbusen concentrirte Lösungen, endlich Absätze von Steinsalz, während die Mutterlauge als obere Schicht noch über die Barre nach dem Meere zurückfliefsen kann. Auf diese Weise werden durch allmähliche Zufuhr Salzlager entstehen, deren Chlornatrium nicht dem einmaligen Wasserquantum des Busens, sondern häufig wiederholter Füllung desselben entspricht, einem Kreislaufe, der normales Meerwasser dem Busen, Mutterlauge dem Meere zuführt. Das erstere wird in der Bucht sein Calciumsulfat verlieren, dieses mit den Lösungen calciumhaltige Doppelsalze bilden, oder bei längerer und ausgiebiger Zufuhr den Anhydrithut eines Steinsalzlagers ergeben. Den festen Absatz der Mutterlaugensalze wird nur eine vollständige Isolirung, ein Ansteigen der Barre bis zur Oberfläche (etwa durch Versandung) hervorrufen können. Als Beispiel eines derartigen Processes schildert Ochsenius das Verhältnifs zwischen dem Adschi-Darja-Busen und dem kaspischen Meer; ersterer bereits mit Steinsalz am Grunde ausgekleidet; letzteres mit Wasser gefüllt, in welchem die Mutterlaugensalze das Chlornatrium übertreffen. Ferner erklärt sich durch die Annahme eines ähnlichen Bildungs-

(1) Zeitschr. Kryst. **1**, 70. — (2) Vgl. diesen JB. unter „Sulfate“. — (3) Die Bildung der Steinsalzlager und ihrer Mutterlaugensalze, Halle 1877; Zeitschr. geol. Ges. **29**, 654; Zeitschr. Kryst. **1**, 412; Jahrb. Min. 1877, 748.

processes für das Stafsfurter Lager, warum dieses, vollkommen gelöst gedacht, kein normales Meerwasser, sondern ein an Mutterlaugensalzen auffallend armes liefern würde. Auch die Armuth an Organismen in den Steinsalzablagerungen läfst sich auf eine solche Bildungsweise zurückführen : als das Wasser in dem Busen anfing arm an Chlornatrium zu werden (in Folge des Absatzes), flohen die Thiere über die Barre dem Meere zu und nur zufällig verendete Thiere wurden eingeschlossen.

C. Ochsenius (1) und E. Pfeiffer (2) besprechen ein neues Mineral aus dem Salzlager von Leopoldshall, welches von Ersterem *Bischofit* genannt wird und nach einer von G. König ausgeführten Analyse der Formel $MgCl_2 + 6 H_2O$ entsprechend zusammengesetzt ist. In feinsten Partien ist es durch die ganze obere Lage des Salzes verbreitet; wo es sich aufhäuft, bildet es bis zu einigen Centimetern dicke Schnüre, ist glasglänzend bis matt, wasserhell bis weifs, stengelig bis faserig, an der Luft zerfliefsend. In den Analysen (A und B, im Mittel C), denen zum Vergleich die Werthe der oben angegebenen Formel (D) beigefügt sind, wurde der Wassergehalt aus der Differenz bestimmt, aufserdem aber auch ein indirecter Weg zur Ermittelung desselben eingeschlagen. Man bestimmte den Glühverlust, ferner die zurückgebliebene Menge Chlor, hieraus durch Vergleich mit den Analysen die als Chlorwasserstoff entwichene Menge und endlich den diesem entsprechenden und den als Wasser entwichenen Wassergehalt. So wurden 54,726 Proc. Wasser erhalten.

	A (gef.)	B (gef.)	C (Mittel)	D (ber.)
Magnesium	11,79	11,92	11,86	11,88
Chlor	34,99	35,09	35,04	34,95
Wasser	53,22	52,99	53,10	53,22.

Pfeiffer prüfte den Bischofit mikroskopisch und zeigte, dafs er durch Steinsalz und Kieserit, so wie durch zahlreiche Poren

(1) Die Bildung der Steinsalzlager u. ihrer Mutterlaugensalze, Halle 1877; vgl. diesen JB. S. 1284. — (2) Arch. Pharm. [3] **11**, 296.

verunreinigt sei. Die letzteren sind vermuthlich Gasporen, da das Mineral beim Auflösen knistert. Ferner zeigt Er, dafs sowohl Bischofit als künstliches Chlormagnesiumhydrat schon bei einer Temperatur von 35 bis 45° krystallisiren. Wurde Chlorkalium beigesetzt, so erhielt Er Carnallit, zu dessen Bildung demnach eine unbedeutende Temperaturerhöhung genügen würde.

M. Websky (1) beobachtete am *Hornquecksilber* von el Doctor in Mexico die Formen 0 P, $^1/_9$ P, $^1/_3$ P, $^1/_2$ P, P, 3 P, ∞ P, 15 P $^5/_3$, $^1/_5$ P 3, $^3/_{11}$ P 3, P 3, $^3/_2$ P 3, 3 P 3, $^4/_9$ P 4, $^1/_4$ P ∞, P ∞, 2 P∞, ∞ P ∞ und an einem in der Richtung der Hauptaxe gestreckten Krystall von Moschellandsberg $^1/_3$ P, P, 3 P, ∞P, ∞ P∞. — Vgl. ferner die Notiz unter „Arsenige Säure" (2).

A. v. Lasaulx (3) fand in Hohlräumen eines eisenschüssigen Quarzes, der Gangmasse eines Brauneisensteinganges auf der Grube „schöne Aussicht" zu Dernbach bei Montabaur schwefelgelbe, mitunter etwas grünliche Krystalle der Combination O . ∞O∞, deren Analyse (Nr. 1) zu der Formel 2 Ag(Cl, Br), AgJ (Nr. 2) führte. Er nennt das Mineral *Jodobromit*.

	Ag	J	Br	Cl	Summe	Spec. Gew.
1. (gef.)	59,96	15,05	17,30	7,09	99,40	5,713
2. (ber.)	60,88	14,15	17,18	7,79	100	—

A. Frenzel (4) bezeichnet als *Sarawakit* weingelbe bis grünlichgelbe, seltener farblose Kryställchen, die sich in Hohlräumen des Antimons aus dem Staate Sarawak, westlichem Borneo, vorfinden. Sie scheinen quadratisch, sind an den Kanten zugerundet und besitzen Diamantglanz. Wahrscheinlich liegt eine Chlorantimonverbindung vor.

A. v. Lasaulx (5) veröffentlicht Studien an *Flufsspathen* von dem Fuchs- und Windmühlenberge bei Striegau, den Königshayner Bergen bei Görlitz und von Kongsberg. An bisher unbekannten Formen wurden $^{20}/_3$ O $^{20}/_{14}$ und $^7/_3$ O $^7/_3$ nachge-

(1) Berl. Acad. Ber. 1877, 461; Zeitschr. Kryst. **2**, 517. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1273. — (3) Zeitschr. Kryst. **1**, 506; Jahrb. Min. 1877, 616. — (4) Min. Mitth. 1877, 300. — (5) Zeitschr. Kryst. **1**, 359; Jahrb. Min. 1877, 734.

wiesen. Aetzversuche auf oktaëdrischen Spaltungsstücken lieferten Figuren, die mit den natürlichen Eindrücken rauher Flächen übereinstimmten. Die theilweise von krystallographischen Flächen begrenzten Flüssigkeitseinschlüsse scheinen Kohlenwasserstoffe zu sein. Gekerbte Oktaëderkanten wurden an dem Striegauer Vorkommen beobachtet. — J. W. Mallet (1) untersuchte einen Flüssigkeitseinschlufs in einem grünen Flufsspath von Alston Moor, Cumberland und fand, dafs er vermuthlich Wasser, keinenfalls Kohlensäureanhydrid sei. Church bestätigt diefs nach eigenen Untersuchungen.

C. Klein (2) fafst die Resultate eigener Untersuchungen, sowie einer Debatte über das Verhältnifs zwischen *Pachnolith* und *Thomsenolith* wie folgt zusammen: *Thomsenolith* (Dana), *Pachnolith* (Knop z. Th., nämlich Var. A), *Pyrokonit* (Wöhler) sind identisch und ebenso wie *Pachnolith* (Knop z. Th., nämlich Var. B) nach der Formel $Na_2Ca_2Al_2F_{12}$ + 2 aq. zusammengesetzt, von diesem aber durch Dimorphie verschieden. Beide krystallisiren nach J. A. Krenner (3) monoklin, Thomsenolith mit $\infty P = 90^{0}14'$ und ausgezeichneter basischer Spaltbarkeit, Pachnolith mit $\infty P = 81^{0}15'$ und undeutlicher Spaltbarkeit. Mit Uebergehung der einzelnen Phasen der nun wohl abgeschlossenen Debatte, an der sich F. Wöhler (4), A. Knop (5), G. König (6), J. A. Krenner (7) und, wie oben bemerkt C. Klein, betheiligen, reproduciren wir nur die Analysen, welche discutirt wurden.

1. F. Wöhler, *Thomsenolith*, nach der Reaction, beim Erhitzen unter Geräusch zu zerfallen, von Wöhler zuerst *Pyrokonit* genannt. — 2. G. vom Rath (briefliche Mittheilung in Knop's Arbeit), *Pachnolith*. — 3. G. König, *Thomsenolith*. — 4. G. König, *Pachnolith*.

(1) Chem. Soc. J. 1877, **2**, 144; Chem. News **35**, 215. — (2) Jahrb. Min. 1877, 808; vgl. JB. f. 1876, 1269; f. 1863, 843. — (3) Jahrb. Min. 1877, 504. — (4) Ann. Chem. **180**, 231; Jahrb. Min. 1876, 58. — (5) Jahrb. Min. 1876, 849. — (6) Jahrb. Min. 1876, 662 im Ausz. — (7) Jahrb. Min. 1877, 504.

	Al	Ca	Na	H_2O	F	Summe	Spec. Gew.
1.	13,48	17,84	10,75	8,20	49,78[1])	100	2,929
2. a.	13,46	18,10	10,63	nicht bestimmt		—	—
b.	12,93	17,99	12,06	nicht bestimmt		—	—
3.	13,74	16,79	10,10	8,00[2])	50,37[1])	100	—
4.	12,50	18,17	10,23	8,19	51,54	100,63	—

1) Aus der Differenz bestimmt. — 2) Für 2,00, wie das uns allein zugängliche Excerpt in Knop's Arbeit angiebt, corrigirt (F. N.).

J. A. Krenner hält übrigens auch das Krystallsystem des *Kryoliths* für monoklin (1).

Borate ; Carbonate ; Carbonate mit Sulfaten.

J. Emerson Reynolds (2) beschreibt als neues Borat aus der peruanischen Provinz Tarapaca den *Franklandit*, dem Er nach den Resultaten Seiner Analyse (A) die Formel 2 Na_2O, 2 CaO, 6 B_2O_3, 15 H_2O (B) giebt. Das Mineral ist weiſs, faserig und seideglänzend. Die von Ihm bei einem Vergleich des neuen Minerals mit Ulexit für letzteren verwandte Formel giebt Veranlassung zu einer Debatte zwischen Ihm (3) und How (4).

	B_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	(Na, K)Cl	X[1])	Summe	Sp. Gew.
A (gef.)	43,76[2])	12,10[3])	12,37	27,92[4])	2,41	1,44	100	1,65
B (ber.)	46,61	11,63	12,87	28,04	—	—	96,15	—

1) Gyps. — 2) Aus der Differenz bestimmt; eine directe Bestimmung ergab 41,81 Proc. — 3) Eine Controlbestimmung ergab 11,94 Proc. — 4) Eine Controlbestimmung ergab 27,66 Proc.

A. Schrauf (5) beschreibt *Kalkspath* in spitzen Skalenoëdern (R 9, R 13, R 15), theils selbstständig entwickelt, theils in zweizähligen Combinationen aus Hohlräumen eines chrysoprasähnlichen Quarzes und des Graphits aus dem Wolfram- und Bartholomäischachte bei Mugrau, Böhmen. — G. vom Rath (6)

(1) Vgl. dagegen Websky in JB. f. 1867, 1008. — (2) Phil. Mag. [5] 3, 284. — (3) Chem. News 35, 213. — (4) Chem. News 35, 189. — (5) Jahrb. Min. 1877, 256; Zeitschr. Kryst. 1, 527. — (6) Zeitschr. Kryst. 1, 604; Jahrb. Min. 1877, 940; vgl. hierzu die Bemerkung Descloizeaux' in Jahrb. Min. 1878, 44.

bespricht Combinationen von Bergen Hill, New-Jersey. Unter den Formen werden 7 neue Skalenoëder beschrieben, theilweise mit Symbolen, welche zeigen, „bis zu welchem Maſse die Axenschnitte der Kalkspathflächen sich irrationalen Verhältnissen nähern können." Fast alle Krystalle lassen einen Kern und eine secundäre Bildung unterscheiden, letztere bald als Hülle um den Kern, bald als scepterähnliche Krönung desselben.

A. Cossa (1) bezeichnet das Muttergestein des Periklas vom Monte Somma als *Predazzit*, indem Er vorschlägt, diesen Namen, nachdem die so benannte Mineralspecies unhaltbar geworden sei, für das Gesteinsgemenge von Calciumcarbonat mit Brucit zu reserviren. Analysen ergaben :

CO_2	CaO	MgO	FeO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
36,21	43,56	12,81	0,12	5,23	97,93	2,857
39,45	45,02	11,28	0,32	4,37	100,44	bis
40,28	45,73	9,32	0,41	3,97	99,71	2,903.

G. Grattarola (2) analysirte einen *Eisenspath*, der in kleinen, aus einem spitzen Rhomboëder und der Basis bestehenden Krystallen in einem mit Lignit wechsellagernden Brauneisenstein bei San Giovanni, Italien, vorkommt :

FeO	Fe_2O_3	CO_2	H_2O	X[1])	Summe
53,90	6,30	32,90	6,40	0,34	99,84.

1) Unlöslicher Rückstand.

J. v. Schröckinger und Dietrich (3) untersuchten manganreiche *Sphärosiderite* aus Ungarn.

1. bis 3. Felsöbanya; schmutzig-weiſse oder gelbbraune Kügelchen auf Antimonglanz oder Schwerspath. — 4. Kapnik; graue oder gelbliche Stalaktiten mit concentrisch schaliger Textur.

	$FeCO_3$	$MnCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	H_2O	Summe
1.	53,07	44,36	1,15	1,49	—	100,07
2.	46,64	38,07	9,96	4,78	—	99,45
3.	62,12	27,76	7,05	2,41	—	99,34
4.	56,84	39,84	0,55	1,29	0,67	99,19.

(1) Gazz. chim. ital. 1877, 393. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 88. — (3) Min. Mitth. 1877, 114; Zeitschr. Kryst. 2, 527.

W. Wallace (1) veröffentlicht zahlreiche Untersuchungen der in Schottland der Verhüttung unterliegenden Eisenerze. Die Analysen, von deren Reproduction wir wegen Raummangels absehen müssen, beziehen sich auf schottische *Sphärosiderite*, *Kohleneisensteine* und *Rotheisensteine*, spanische *Brauneisensteine* und *Magneteisen* aus Irland, Portugal, Spanien (2), Schweden und Neuseeland.

Cl. Winkler (3) analysirte das von A. Weisbach als *Kobaltspath* oder *Sphärokobaltit* eingeführte, zur Kalkspathreihe gehörige Mineral, das sich, äufserlich schwarz, im Innern roth, mit Roselith auf der Grube Daniel bei Schneeberg vorfand. Nach Abzug des Eisens als Brauneisen führen die gefundenen Werthe (A) auf die unter B berechnete Formel $CoCO_3$.

	CoO	CaO	Fe_2O_3	CO_2	H_2O	Summe
A (gef.)	58,86	1,80	3,41	34,65	1,22	99,94
B (ber.)	63,06	—	—	36,94	—	100.

A. Weisbach (4) fand die kleinen kugeligen Massen unter dem Mikroskope als aus Krystallen der Combination R . 0R zusammengesetzt und bestimmte das spec. Gew. zu 4,13.

H. Laspeyres (5) beschreibt einen *Aragonit*krystall (Durchkreuzungsvierling nach dem Gesetze : Zwillingsebene ∞P; nachweisbare Flächen $0P$, ∞P, $\infty \breve{P} \infty$, $^1/_2 P$, $\breve{P} \infty$), der theils durch seine Gröfse (13 zu 4,5 cm), theils durch sein Muttergestein, Melaphyr, merkwürdig ist, da bisher aus Melaphyren und Diabasen nur Kalkspathe beschrieben wurden. Gefunden wurde der Krystall in einem Steinbruche zwischen Oberstein und Idar im Nahethale.

Aus H. Laspeyres' (6) Arbeit über den *Strontianit* von Hamm tragen wir nach einem ausführlicheren Auszuge (7) nach,

(1) Chem. News **35**, 17, 27, 51, 110 u. 238. — (2) Zu der Analyse des Eisenerzes von Marbella vgl. die Correctur von Wallace in Chem. News **36**, 245 und die Bedenken G. S. Packer's in Chem. News **36**, 256. — (3) J. pr. Chem. [2] **16**, 89; Zeitschr. Kryst. **1**, 396. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **1**, 396; Jahrb. Min. 1877, 409. — (5) Zeitschr. Kryst. **1**, 202; Jahrb. Min. 1877, 527. — (6) Vgl. JB. f. 1876, 1264. — (7) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **1**, 305; Jahrb. Min. 1877, 294.

dafs das Mineral $2^1/_2$ cm bis 1 m mächtige Gänge in Kalkstein oder Mergel der oberen Kreideformation bildet, gewöhnlich stengelig aggregirt, mitunter auch, wie neuerdings auf der Grube bei Dasbeck, krystallisirt in Drusenräumen des derben. Die Krystalle sind meist durch sehr spitze Pyramiden und Brachydomen spiefsig, selten durch $\infty \breve{P} \infty$ tafelförmig oder durch ∞P und $\infty \breve{P} \infty$ prismatisch. An neuen Formen wurden $24 \breve{P} \infty$, $^2/_3 \breve{P} \infty$, $^1/_8 P$, $40 P$ nachgewiesen, diejenigen mit grofser Hauptaxe nicht ganz sicher. Sämmtliche Krystalle sind nach ∞P verwachsene Zwillinge. Auf die Endflächen ist mitunter in paralleler Stellung eine jüngere Generation aufgesetzt.

A. Sjögren (1) beschreibt einen bald körnig (Analyse Nr. 1), bald späthig (Nr. 2) mit Hausmannit und Hedyphan vorkommenden *Barytocalcit* von Långban. Die Analysen wurden von Lundström ausgeführt.

	CO_2	BaO	CaO	MgO	FeO	MnO	PbO	X[1])	Summe	Spec. Gew.
1.	30,40	44,18	18,19	2,51	0,18	1,12	1,39	2,00	99,92	3,46.
2.	29,32	50,89	17,64	0,40	0,42	0,24	0,37	0,70	99,98	

1) Unlöslich, wesentlich $BaSO_4$.

Nach Cl. Winkler (2) entspricht das von A. Weisbach (3) *Bismuthosphärit* benannte Mineral, das von Werner als Arsenwismuth beschrieben worden war, der Formel Bi_2CO_5, wie der Vergleich der von Ihm gefundenen (A) und der berechneten Werthe (B) ergiebt.

	Bi_2O_3	CO_2	Quarz	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	88,58	8,97	0,28	97,83	7,30
B (ber.)	91,34	8,66	—	100	—

A. Frenzel (4) hatte Werner's Arsenwismuth mit Seinem Agricolit identificirt. A. Weisbach bezeichnet die letztere Species als problematisch, was A. Frenzel (5) und P. Groth (6) zu Bemerkungen, denen von A. Weisbach (7) Gegenbemerkungen folgen, veranlafst.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **1**, 386. — (2) J. pr. Chem. [2] **16**, 91. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **1**, 395; Jahrb. Min. 1877, 404. — (4) Vgl. JB. f. 1873, 1165. — (5) Jahrb. Min. 1877, 621. — (6) Zeitschr. Kryst. **1**, 395. — (7) Jahrb. Min. 1877, 926.

H. Laspeyres (1) wiederholte behufs endgültiger Lösung der Frage nach Identität oder Verschiedenheit von *Leadhillit* und *Maxit* (2) Analysen beider Mineralien. Es ergab sich für beide, den schottischen Leadhillit (A) und den sardinischen Maxit (B), gleiche chemische Zusammensetzung nach der Formel $H_{10}Pb_{18}C_9S_5O_{56}$ (C), so dafs der Name Maxit allerdings zu cassiren, aber auch die Formel für Leadhillit nicht unwesentlich zu corrigiren sein würde. Das Wasser tritt, und zwar der Gesammtgehalt gleichzeitig, erst zwischen 250 und 290° aus.

	H_2O	CO_2	SO_3	PbO	Summe
A (gef.)	1,818	7,981	8,424	81,777	100
B (gef.)	1,866	8,032	8,123	81,979	100
C (ber.)	1,838	8,083	8,171	81,908	100.

Laspeyres (2) constatirte ferner durch genaue Messungen an einem sardinischen Leadhillit-(Maxit-)Krystall die krystallographische Identität des sardinischen Vorkommens mit dem schottischen, deutet aber das Krystallsystem beider nicht, wie Descloizeaux, als rhombisches, sondern mit Haidinger monoklin mit folgenden Fundamentalwinkeln und -verhältnissen :

$$\tfrac{1}{2}Ᵽ\infty : \infty Ᵽ\infty = 42^{0}4'26''; \ \tfrac{1}{2}Ᵽ\infty : -P = 69^{0}15'37'';$$
$$-P : \infty Ᵽ\infty = 36^{0}7'54''.$$

$$\begin{aligned} & a : b : c \\ = & \ 1{,}74764 : 1 : 2{,}21545 \quad \text{oder} \\ = & \ 1 : 0{,}57220 : 1{,}26768. \end{aligned}$$

An Flächen wurden beobachtet und zwar, zum Vergleich mit den bisherigen Angaben, theils unter Annahme eines rhombischen Systems, theils als monokline Formen gedeutet :

rhomb. : $\infty\check{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$ (neu), ∞P, $\infty\check{P}2$ (neu), $\tfrac{1}{2}\bar{P}\infty$, $\tfrac{3}{4}\bar{P}\infty$, $0P$;
monokl. : $\infty Ᵽ\infty$, $\infty Ᵽ\infty$ (neu), ∞P, $\infty Ᵽ2$ (neu), $\tfrac{1}{2}Ᵽ\infty$, $\tfrac{3}{4}Ᵽ\infty$, $0P$;

rhomb. : P, $\tfrac{1}{2}P$, $\tfrac{7}{4}\bar{P}\tfrac{7}{4}$ (neu), $\check{P}\tfrac{4}{3}$ (neu), $\check{P}2$, $\check{P}4$, $\tfrac{3}{2}\check{P}\infty$ (neu);
monokl. : $-P$, $+\tfrac{1}{2}P$, $+\tfrac{7}{4}Ᵽ\tfrac{7}{4}$ (neu), $+Ᵽ\tfrac{4}{3}$ (neu), $\pm Ᵽ2$, $\pm Ᵽ4$, $-\tfrac{3}{2}Ᵽ\infty$ (neu).

Die Resultate der optischen Untersuchung werden wie folgt zu-

(1) J. pr. Chem. [2] 15, 317; weniger vollständig Zeitschr. Kryst. 1, 193. — (2) Zeitschr. Kryst. 1, 194; Notiz in Jahrb. Min. 1877, 166.

sammengefaſst: Ebene der optischen Axen normal zur Symmetrieebene; die erste (negative) Mittellinie in der Symmetrieebene im stumpfen Axenwinkel, mit der Verticalaxe einen Winkel von 0°12′22″ bildend; die Dispersion der Axen ziemlich groſs $v > \varrho$; eine horizontale Dispersion der Mittellinien wurde nicht oder doch nur undeutlich beobachtet.

Sulfate.

H. Laspeyres (1) bestimmte an Krystallen von Aranjuez am Tajo die Axenelemente des *Glauberits* a : b : c = 1,220924 : 1 : 1,0270307 und den Axenwinkel zu 67°49′33″, woraus ∞P = 97°1′0″ (beobachtet 97°0′47″). Die Krystalle zeigten 0P . ∞P∞ . — P . ∞P . 3P3 . P. Die optische Untersuchung bei Temperaturen zwischen 0 und 100° ergab einen für alle Lichtarten negativen Charakter der Doppelbrechung. Mit steigender Temperatur gleicht sich die Differenz zwischen der kleinsten und mittleren Elasticität immer mehr aus; für jedes Licht bei einer bestimmten Temperatur wird der Glauberit momentan optisch einaxig. Dieser Punkt liegt für blaues Licht bei 17,8°, für grünes (Tl) bei 35,7°, für gelbes (Na) bei 45,8°, für rothes (Li) bei 58,2°. Erhöht man die Temperatur weiter, so wird die früher mittlere Elasticität die kleinere und war früher $v < \varrho$, so ist jetzt $v > \varrho$. Alle diese Veränderungen sind aber nicht bleibende, sondern verschwinden bei der Erkaltung. — W. Schimper (2) beschreibt die Glauberitkrystalle aus Indien. Sie zeigen den Habitus derer von Westeregeln und nur ganz untergeordnet die für Glauberit neuen Formen — 1/2 P . 2P∞, 2/3 P∞.

G. Uzielli (3) fand *Schwerspath* in tafelförmigen Krystallen, in denen Antimonocker, Antimonglanz und Zinkblende oder Fahl-

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 529; Jahrb. Min. 1877, 947. — (2) Zeitschr. Kryst. 1, 70; Jahrb. Min. 1877, 408. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 1, 89; Jahrb. Min. 1877, 302.

erz eingeschlossen ist, auf Gängen in Sandsteinen der Kreide- und Eocänformation von Calafuria bei Livorno. An vorherrschenden Formen wurden 0 P und ∞P, ferner P_1 $^1/_5\bar{P}\infty$, $^1/_4\bar{P}\infty$, $^1/_2P\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, $\breve{P}\infty$ und P 2 (?) beobachtet. — A. D'Archiardi (1) bespricht Schwerspathkrystalle, die G. Capellini in pliocänen Mergeln im Valle della Sterza, Toscana, sammelte. An allen wurde $\infty\breve{P}\infty$ beobachtet, oft in solcher Ausdehnung, dafs diese Form einen tafelförmigen Typus bedingt, während andere prismatisch sind. Von sonstigen Formen wurden nachgewiesen: P, $2\bar{P}2$, ∞P, $\breve{P}\infty$, $2\bar{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, 0P. — G. C. Broadhead (2) beschreibt milchweifse Krystalle von Schwerspath, deren Kern in der Form von ∞P vollkommen durchsichtig ist. Sie sind in der Richtung der Makrodiagonale (3) stark verlängert und mit dem einen Ende aufgewachsen, zeigen $^1/_2\bar{P}\infty$, 0 P und an dem freien Ende ein schlecht mefsbares Doma, vermuthlich $^1/_8\bar{P}\infty$. Die Krystalle überziehen Kalk, Sandstein, Thonschiefer und Bleiglanz und finden sich auf der Last Change Grube, Morgan County, Missouri.

Nach W. Stoddart (4) enthält der *Coelestin* von Bristol (5) 99,13 Proc. $SrSO_4$, 0,46 Proc. $BaSO_4$ und 0,25 Proc. $CaSO_4$. Die blaue Färbung soll von Vivianit herrühren, doch konnte kein Eisen nachgewiesen werden. — A. Koch (6) analysirte faserigen *Coelestin* von Bacs bei Klausenburg. Das Mineral bildet dünne Gänge im Tegel, die an der Aufsenseite mit sehr kleinen Krystallen der Combination $\infty\breve{P}\infty . \infty\breve{P}2 . \breve{P}\infty$ (nach Naumann's Aufstellung) bekleidet sind. Ein zweiter Fund am Berge Szölöalja bei Gyalu beschränkte sich auf lose Stücke, vermuthlich von Gängen in der Nummulitenbreccie stammend.

SO_3	SrO	CaO	Fe_2O_3	X [1])	Summe	Spec. Gew.
43,476	53,769	1,682	0,210	0,420	99,557	3,968 [2]).

[1]) Glühverlust. — [2]) Das der Krystalle war — vermuthlich durch Beimengung von Gyps — nur = 2,78.

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 618. — (2) Sill. Am. J. [3] 13, 419. — (3) Aus dem Zusammenhange ist ersichtlich, dafs die Stellung einer Spaltbarkeit nach ∞P entsprechend genommen ist (*F. N.*). — (4) Im Ausz. Zeitschr. 1, 74. — (5) Vgl. JB. f. 1876, 1267. — (6) Min. Mitth. 1877, 317; Zeitschr. Kryst. 2, 630; Jahrb. Min. 1878, 408.

J. A. Krenner (1) giebt eine krystallographische Monographie des ungarischen *Bleivitriols*, für den Er die fünf Fundorte Pila, Moravicza, Dognacska, Felsöbanya und Borsabanya angiebt. An neuen Formen beschreibt Krenner $\infty \bar{P}\, {}^3/_2$, $^1/_3 \breve{P}\infty$, $^3/_5 \breve{P}\infty$, $^9/_{11} \breve{P}\infty$, $^1/_4 \breve{P} 2$, $\breve{P} 5$, $\breve{P} 6$ (nach v. Lang's Aufstellung, nach welcher die Spaltungsgestalt als Säule aufgefaſst wird) und erhöht dadurch die Gesammtzahl aller am Bleivitriol bekannter Formen auf 43.

A. Schrauf (2) bestimmte die krystallographischen Constanten des *Lanarkits* zu :

$$a : b : c = 0{,}868113 : 1 : 1{,}383634;\ \text{Axenwinkel} = 91^0 49'$$

und beobachtete die Flächen : $0P$, $\infty P\infty$, $- {}^1/_3 P\infty$, $+ {}^3/_2 P\infty$, $- 3P3$, $- 2P10$, $- {}^{10}/_{29} P10$, $- {}^{13}/_{37} P\, {}^{13}/_4$, $+ {}^{23}/_{15} P23$. Wählt man statt des obigen Axenverhältnisses ein anderes, in welchem c um zwei Drittel kleiner ist, so wird ein zwischen Lanarkit und Kupferlasur (3) herrschender Isogonismus auch durch gleiche Flächensymbole zum Ausdruck gebracht, so namentlich $\infty P\infty$: $- {}^1/_2 P\infty$ (das oben als $^1/_3 P\infty$ bezeichnete Doma) am Lanarkit $= 60^0 36'$, an der Kupferlasur $= 60^0 44'$.

A. Koch (4) untersuchte ein Salzgemenge, das in der Nähe von Klausenburg aus Tegel auswittert und nach der Analyse aus 91,82 Proc. Glaubersalz, 3,46 Proc. Bittersalz, 0,13 Proc. Gyps und 0,22 Proc. Kochsalz besteht.

A. Im geglühten Salze. — B. Ungeglüht.

	SO_3	Na_2O	CaO	MgO	Cl	H_2O	Summe
A.	55,92	41,77	0,22	1,75	0,30	—	99,96
B.	24,35	18,19	0,10	0,76	0,13	56,46	99,99.

E. Weiſs (5) untersuchte die Aetzfiguren des *Gypses*.

J. v. Schröckinger (6) nennt *Szmikit* ein röthlichweiſses bis rosenrothes Mineral, das in stalaktitischen Knollen auf einer

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 321; Jahrb. Min. 1877, 731. — (2) Zeitschr. Kryst. 1, 31; Jahrb. Min. 1877, 298. — (3) Vgl. JB. f. 1871, 1177. — (4) Min. Mitth. 1877, 320; Zeitschr. Kryst. 2, 630; Jahrb. Min. 1878, 529. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 29, 208; Jahrb. Min. 1877, 831. — (6) Min. Mitth. 1877, 115; Zeitschr. Kryst 1, 528; Jahrb. Min. 1877, 729.

jetzt verlassenen Grube zu Felsöbanya vorgekommen ist und das nach den Analysen von Schrauf (A) und Dietrich (B) der Formel $MnSO_4 + H_2O$ (C) entspricht.

	SO_3	MnO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	47,43	41,78	10,92	100,13	3,15
B (gef.)	47,11	41,61	11,19	99,91	
C (ber.)	47,34	42,01	10,65	100	—

A. Hilger (1) fand im *Keramohalit*, welcher Efflorescenzen auf den thonigen Zwischenmitteln der Braunkohlen vom Bauersberge bei Bischofsheim, Rhön, bildet:

Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	SO_3	H_2O
16,7	4,2	2,9	2,3	39,3	33,3.

A. Schrauf (2) nennt *Ihleït* ein amorphes, traubiges oder kleinnierenförmiges Mineral, das orangegelbe pflanzenähnliche Ausblühungen bildet, welche sich an heifsen Sommertagen auf den früher feuchten Graphithalden, gelegentlich auch in den Gruben der Gegend von Mugrau im Böhmerwalde vorfinden. Um die Constanz des Processes zu prüfen, der auf einer Zersetzung des dem unreinen Graphit beigemengten Eisenkieses beruht, analysirte Schrauf Ausblühungen, welche sich 1875 (A und B) und solche, welche sich 1876 (C) gebildet hatten. D giebt die Werthe der Formel $Fe_2S_3O_{12} + 12H_2O$. Diesem Ferrisulfat ist aber regelmäfsig Ferrosulfat beigemengt, etwa der Formel $FeSO_4 + 9(Fe_2S_3O_{12}) + 120H_2O$ (E) entsprechend.

<table>
<tr><th></th><th>SO_3</th><th>FeO</th><th>Fe_2O_3</th><th>Al_2O_3</th><th>CaO</th><th>H_2O</th><th>Summe</th></tr>
<tr><td>A.</td><td>38,2</td><td>2,1</td><td colspan="2">24,5</td><td>—</td><td>35,5</td><td>100,3</td></tr>
<tr><td>B.</td><td>37,4</td><td colspan="2">26,1</td><td>0,3</td><td>0,4</td><td>35,6</td><td>99,8</td></tr>
<tr><td>C.</td><td>37,2</td><td>1,4</td><td colspan="2">25,6</td><td>0,3</td><td>35,3</td><td>99,8</td></tr>
<tr><td>D.</td><td>38,96</td><td>—</td><td>25,96</td><td>—</td><td>—</td><td>35,08</td><td>100</td></tr>
<tr><td>E.</td><td>37,89</td><td>1,22</td><td>24,36</td><td>—</td><td>—</td><td>36,53</td><td>100.</td></tr>
</table>

W. Schimper (3) beschreibt die *Blödit*krystalle aus Indien. Nach Typus und Formen mit den Stafsfurter (4)

(1) Ann. Chem. 185, 213; Jahrb. Min. 1877, 421. — (2) Jahrb. Min. 1877, 252; Zeitschr. Kryst. 1, 526. — (3) Zeitschr. Kryst. 1, 71; Jahrb. Min. 1877, 408. — (4) Vgl. JB. f. 1871, 1181.

Krystallen fast ganz identisch, zeigen sie nur ganz untergeordnet aufserdem noch ∞P3 und +P4.

A. Frenzel (1) bestimmte als *Magnesia-Alaun* ein Mineral, das sich in krystallinisch-blätterigen Massen, mitunter auch in langfaserigen Partien auf Negros, Philippinen, vorfindet. Beim Umkrystallisiren entstanden kleine Krystalle der Combination O.∞O∞. Die Analyse ergab :

SO_3	Al_2O_3	MgO	CaO	H_2O	Summe
37,76	12,60	3,52	0,91	45,21	100.

E. Goldsmith (2) beschreibt unter dem Namen *Sonomaït* ein farbloses seideglänzendes Mineral von den Geysirquellen in Sonoma County, Californien. Die auf die Formel $3MgSO_4 + Al_2S_3O_{12} + 33H_2O$ verweisenden Analysen ergaben :

SO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
38,78	7,66	2,01	7,14	44,41	100	1,604.
38,30	8,36	1,56	7,51	44,27	100	

G. Roster (3) nennt *Pikroalumogen* ein in Stalactiten auf der Eisengrube von Vigneria, Elba, vorkommendes Sulfat, dessen Analyse (A) sich auf die Formel $2MgSO_4, Al_2S_3O_{12} + 28H_2O$ (B) beziehen läfst, während der nahe verwandte Pickeringit nach $MgSO_4, Al_2S_3O_{12} + 22H_2O$ zusammengesetzt ist.

	SO_3	Al_2O_3	MgO	K_2O	CoO	H_2O	Summe
A (gef.)	36,387	9,160	8,189	0,368	Spur	45,690	99,794
B (ber.)	36,80	9,48	7,36	—	—	46,36	100.

H. Credner (4) fand *Alaunstein* in erbsen- bis nufsgrofsen, auch noch gröfseren Knollen in unteroligocänen Sanden bei Wurzen, Sachsen, während die bisherigen Funde dieses Minerals auf vulcanische Gegenden beschränkt waren.

(1) Min. Mitth. 1877, 303; Zeitschr. Kryst. 2, 629. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 1, 380; Jahrb. Min. 1877, 441 (hier unter dem Namen Hayden's). — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 531; Ber. 1877, 293 (Corresp.); hier wird das Mineral *Picralluminit* genannt. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 833.

Phosphate; Arseniate; Vanadinate; Phosphate mit Sulfaten.

C. Rammelsberg (1) analysirte grofse matte Krystalle des *Monazits* von Arendal, welche sich als *thoriumfrei* erwiesen. Der Analyse A, unter B nach Abzug der Bleimengungen corrigirt, ist unter C die Berechnung der Formel $(Ce, La, Di)_3P_2O_8$ für Ce:La, Di = 2:3, sowie für Ce = 138, La, Di = 140 beigefügt :

	P_2O_5	Ce_2O_3	La_2O_3 Di_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SiO_2	Summe
A (gef.)	28,78	27,73	39,24	1,30	0,90	1,60	99,55
B (corr.)	29,92	28,82	40,79	—	—	—	99,53
C (ber.)	30,28	27,72	42,00	—	—	—	100.

Spec. Gew. = 5,174.

Hiernach würde wenigstens der thoriumfreie Monazit mit Kryptolith chemisch identisch sein. — P. v. Jeremejew (2) beschreibt an Monazitkrystallen aus dem Ilmengebirge Combinationen der Formen $\infty P \infty . \infty P \infty . \infty P . + P \infty . P \infty . 0P$ und Zwillinge nach 0P. — F. Pisani (3) untersuchte den *Turnerit*. Eine mit sehr wenig Material ausgeführte Analyse ergab die annähernden Werthe :

P_2O_5	CeO	LaO	Summe
28,4	59,1	8,9	96,4.

Die Identität des Turnerits mit Monazit wird hierdurch bewiesen. Eigenthümlich ist, dafs Pisani die ganze Wiederholung der Untersuchung unternahm, weil Er sich von Trechmann (4) angegriffen glaubte, während dieser Pisani's Aussagen vielmehr *vollkommen bestätigt* hatte (5).

S. L. Penfield (6) analysirte *Triphylin* von Grafton, New Hampshire. Das Mineral findet sich in verschieden grofsen bis 20 kg und darüber schweren Massen in einer Granitader, ist äufserlich oft zersetzt, doch im Innern frisch. Die unten gegebenen

(1) Zeitschr. geol. Ges. **29**, 79; Jahrb. Min. 1877, 831. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **1**, 398. — (3) Compt. rend. **84**, 462; Zeitschr. Kryst. **1**, 405; Jahrb. Min. 1877, 412. — (4) Vgl. JB. f. 1876, 1260. — (5) Vgl. hierzu Pisani's Bemerkung in Compt. rend. **84**, 626. — (6) Sill. Am. J. [3] **13**, 425; Zeitschr. Kryst. **1**, 497; Jahrb. Min. 1877, 942.

Analysen ergaben die Formel $10\overset{I}{R}_3PO_4 + 11\overset{II}{R}_3P_2O_8$, also sehr annähernd die von Rammelsberg (1) angenommene $\overset{I}{R}_3PO_4 + \overset{II}{R}_3P_2O_8$.

P_2O_5	FeO	MnO	CaO	MgO	Li_2O	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
44,18	26,09	18,17	0,89	0,56	8,77	0,32	0,16	1,47	100,61
43,88	26,38	18,24	0,99	0,61	8,81	0,32	0,09	1,47	100,79.

Cl. Winkler (2) wiederholte Seine Analyse des *Roseliths* (3), besonders um die Streitfrage hinsichtlich des Wassergehalts zu entscheiden. Zwei neue Analysen ergaben die Werthe unter A und B; sie führen auf das Verhältnifs CaO : MgO : Co = 10 : 2 : 3 (Werthe unter C), während Winkler früher 18 : 5 : 7 und Schrauf 7 : 2 : 3 gefunden hatten. Hinsichtlich des Wassergehalts wird Winkler's frühere Angabe zu $2H_2O$ bestätigt.

	CaO	MgO	CoO	As_2O_5	H_2O	Summe
A (gef.)	24,93	3,98	10,56	52,93	8,35 [1])	100,75
B (gef.)	25,17	4,22	10,03	52,41	8,22 [1])	100,05
C (ber.)	25,51	3,65	10,25	52,39	8,20	100.

[1]) Direct im Calciumrohre bestimmt, während der entsprechende Glühverlust, der, wie ausdrücklich betont wird, nur aus Wasser, nicht auch Arsen bestand, für A = 8,38 Proc., für B = 8,04 Proc. betrug.

F. Becke (4) beschreibt *Vivianit* in und auf Thierknochen aus dem Laibacher Torfmoore. Das Mineral bildet theils tafelförmige Aggregate von parallel verwachsenen Individuen, theils kleine nadelförmige Krystalle der Combination $\infty P\infty . \infty P\infty . \infty P . + P . + P\infty$, theils radial faserige Aggregate und ist im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden fast farblos, nur mit gefärbtem Saum. — O. Fraas (5) fand die Knochen eines Sauriers aus dem Stuttgarter Keuper zu Vivianit umgewandelt.

F. Field (6) nennt das von Ihm (7) annoncirte neue Eisenphosphat aus Cornwall *Ludlamit*. Es kommt mit Quarz,

(1) Mineralchemie, 2. Aufl., 307. — (2) J. pr. Chem. [2] **16**, 86; vgl. hierzu die Berichtigung J. pr. Chem. [2] **16**, 240; Zeitschr. Kryst. **1**, 395; Jahrb. Min. 1877, 407. — (3) Vgl. JB. f. 1874, 1273 u. 1274. — (4) Min. Mitth. 1877, 311; Jahrb. Min. 1878, 79. — (5) Württemb. Jahresh. **33** (Festschrift), 3; Jahrb. Min. 1878, 80. — (6) Phil. Mag. [5] **3**, 52; Zeitschr. Kryst. **1**, 68; Jahrb. Min. 1877, 301. — (7) Vgl. JB. f. 1876, 1262.

Eisenspath, Vivianit, Eisenkies und Arsenkies vor, mitunter auch von Zinkblende, Bleiglanz und Flufsspath begleitet. Es ist blafs- bis dunkelgrün, durchsichtig und glänzend. An der Luft oxydirt es ähnlich leicht wie Vivianit, namentlich wenn es erhitzt wird, weshalb es bei der Wasserbestimmung in einer Atmosphäre von Kohlensäure geglüht wurde. Die Analyse (A) führte übrigens nicht zu der nach vorläufiger Untersuchung aufgestellten Formel, sondern vielmehr zu 7 FeO, 2 P_2O_5, 9 H_2O (unter B berechnet) :

	FeO	P_2O_5	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	52,76	30,11	16,98	99,85	3,12
B (ber.)	53,05	29,88	17,05	99,98	—

N. St. Maskelyne (1) liefert die krystallographische Untersuchung. Nach Ihm ist Ludlamit monoklin mit den Axenelementen :

Orthodiagonale	:	Klinodiagonale	:	Hauptaxe
1	:	0,4439	:	0,8798

Axenwinkel = 79°27'.

Beobachtet wurden : $\pm$ P, $-$ $^1/_2$ P, ∞ P, 0 P, ∞ P ∞, $+$ P∞, $\pm$ 2 P ∞, P ∞ mit deutlicher Spaltbarkeit nach 0 P. Die Krystalle sind optisch positiv, ihre optischen Axen liegen in der Symmetrieebene; die spitze Bisectrix ist = 88°54', die Dispersion unbedeutend, $\rho > v$.

N. v. Kokscharow (2) theilt einige Messungen an brasilianischen *Skorodit*en mit, welche mit denen G. vom Rath's (3) vollständig übereinstimmen.

A. Nies (4) nennt *Strengit* ein früher für Manganspath gehaltenes Mineral, das in kugeligen und nierförmigen radialfaserigen Aggregaten, seltener in einzelnen Krystallen mit Kakoxen auf einem Eisenstein- und Psilomelanblock im Kieselschiefer

(1) Phil. Mag. [5] 3, 54, 135 u. 525 (die beiden letzteren Notizen enthalten bedeutende Correcturen der ersten Angaben); Zeitschr. Kryst. 1, 382. — (2) Jahrb. Min. 1877, 800. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 1268. — (4) Jahrb. Min. 1877, 8; Zeitschr. Kryst. 1, 98; vorläufige Mittheilung von A. Streng in Jahrb. Min. 1876, 854.

der Grube Eleonore am Dünsberg bei Gieſsen vorkommt. Die Krystalle sind rhombische Formen der Combination $P . \infty \breve{P} 2 . \infty \bar{P} \infty$ und dem Axenverhältnisse :

$$a : b : c = 1 : 1,1855 : 1,1224.$$

Die Analyse (A und B) ergab die auf die Formel $Fe_2O_3, As_2O_5 + 4 H_2O$ (C) bezüglichen Werthe :

	Fe_2O_3	P_2O_5	H_2O	X [1])	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	43,65	37,82	19,61	0,15	101,23	2,87 bei 16°
B (corr.)	43,18	37,42	19,40	—	100	—
C (ber.)	42,78	37,97	19,25	—	100	—

1) Unlöslicher Rückstand.

Das Mineral ist demnach ein mit dem Skorodit unter den Arseniaten isomorphes Eisenphosphat und der von V. v. Zepharovich (1) beschriebene *Barrandit* ein aluminiumhaltiger Strengit.

F. Pisani (2) fand *Würfelerz* in der Combination $\infty O \infty . \frac{O}{2}$ auf der Grube la Garonne, Var.

A. v. Klipstein (3) beschreibt den mit Staffelit vorkommenden *Wawellit* von Staffel, Nassau.

A. H. Chester (4) bestimmte ein bisher für Peganit gehaltenes Mineral von Montgomery County, Arkansas, als *Variscit* (5). Es kommt auf Quarz vor, so innig verwachsen, daſs es nicht vollständig isolirt werden konnte, ist smaragdgrün, bläulichgrün oder farblos, mitunter anscheinend amorph, aber auch in radialfaserigen Kugeln (6) und selbst in kleinen, aus Prisma und Basis bestehenden rhombischen Krystallen.

1. Anscheinend amorphe Varietät. — 2. Durchschnittswerthe zweier Analysen der deutlich krystallinischen Varietät. — 3. Werthe der Formel $Al_2P_2O_8 + 4 H_2O$.

a. Gefunden. — b. Nach Abzug des unlöslichen Rückstands (Quarz).

(1) Vgl. JB. f. 1867, 1000. — (2) Compt. rend. 84, 1512. — (3) Jahrb. Min. 1877, 702. — (4) Sill. Am. J. [3] 13, 295; Zeitschr. Kryst. 1, 380. — (5) Vgl. JB. f. 1871, 1173. — (6) Schon Petersen nennt den von Breithaupt für amorph gehaltenen Variscit krystallinisch.

		P_2O_5	Al_2O_3	H_2O	X[1])	Summe
1.	a.	13,08	9,59	7,08	69,69	99,44
	b.	43,96	32,24	23,80	—	100
2.	a.	22,36	15,72	11,89	49,86	99,83
	b.	44,76	31,46	23,80	—	100
3.		44,80	32,49	22,71	—	100.

[1]) Unlöslicher Rückstand.

F. A. Genth (1) analysirte den *Volborthit* von Woskressenskoi, Gouvernement Perm, der krystallinische Ueberzüge auf Quarz bildet :

SiO_2	V_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	BaO	CuO	H_2O	Summe
1,38	13,62	1,77	4,45	3,01	4,29	4,29	34,04	33,15	100
1,36	13,59	0,45	4,78	1,42	4,49	4,30	38,01	31,60	100.

Nach Abzug von SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO und einem Theile des Wassers als Verunreinigungen resultirt die Formel $(Ba_{1/8}Ca_{3/8}Cu_{4/8})_3V_2O_8 + 3\,CuH_2O_2 + 12\,H_2O$.

A. Sadebeck (2) bestimmte für *Struvit* das Axenverhältnifs a : b : c = 0,5667 : 1 : 0,9121. Die Spaltbarkeit nach 0P überwiegt die brachydiagonale, die bisher als die vorwaltende bezeichnet wurde. Zwillinge finden sich nach 0P, so dafs die Individuen bald mit dem oberen, bald mit dem unteren Ende zusammengewachsen sind. Aus den Resultaten der Aetzversuche wird geschlossen, dafs der Struvit nicht hemiëdrisch ist.

Cl. Winkler (3) publicirt die von Ihm selbst (A), von M. Georgi (B) und Uwao Imai (C) ausgeführten Analysen des früher für Kalkuranit gehaltenen Minerals von Falkenstein im Voigtlande, welches A. Weisbach, nachdem der Barymgehalt zuerst von Georgi nachgewiesen wurde, *Uranocircit* genannt hat. Das Mineral entspricht, wie ein Vergleich mit den Werthen unter D zeigt, in seiner Zusammensetzung der Formel $BaU_4P_2O_{12} + 8\,H_2O$:

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 950. — (2) Min. Mitth. 1877, 113; Zeitschr. Kryst. 2, 219; Nachtrag hierzu : Min. Mitth. 1877, 221. — (3) J. pr. Chem. [2] 16, 91; Zeitschr. Kryst. 1, 394.

	BaO	U_2O_3	P_2O_5	H_2O	SiO_2	Summe
A (gef.)	14,57	56,86	15,06	13,39	—	99,88
B (gef.)	14,18	55,01	12,13	13,11	4,88	99,31
C (gef.)	13,77	55,34	13,50	13,09	3,38	99,08
D (ber.)	15,07	56,75	14,00	14,18	—	100.

Aufserdem Spuren von CaO.

A. Weisbach (1) bestimmte das Mineral als rhombisch, das spec. Gew. = 3,53.

A. Weisbach (2) fand am *Zeunerit* (3) die quadratischen Formen 0P, P∞, $^4/_7$P∞ (nach P. Groth vielleicht $^1/_2$P∞) und $^1/_7$P∞. Aus Seinen Messungen folgt a : c = 1 : 2,9123, Am *Uranospinit* (3) konnten nur ungenaue Messungen ausgeführt werden, die für b : c das Verhältnifs 1 : 2,9123 ergaben, während a ungefähr = 1 gefunden wurde. An Formen liefsen sich 0P, $^1/_2\bar{P}$∞, $^1/_2\breve{P}$∞ und noch einige Domen nachweisen. Gesetzmäfsige Verwachsungen beider Species kommen in dem Sinne vor, dafs die Axen a a c des Zeunerits parallel zu a b c des Uranospinits liegen.

A. Weisbach (4) publicirt ferner zahlreiche Messungen an Krystallen des *Walpurgins* (5). In einer Nachschrift werden die zuerst als monoklin gedeuteten Formen als trikline Zwillinge, nach ∞$\breve{P}$∞ verwachsen beschrieben und unter Anwendung Naumann'scher Bezeichnungsmethode folgende Axenelemente bestimmt :

$$A = 86^\circ 16'; \quad B = 65^\circ 59; \quad C = 70^\circ 53^1/_2'.$$

$$\alpha = 85^\circ 30'; \quad \beta = 65^\circ 52'; \quad \gamma = 70^\circ 44; \quad \bar{b} = 1{,}4578.$$

Das spec. Gew. wurde bei 25° = 5,76 gefunden.

V. v. Möller (6) analysirte *Phosphorite* von den Orten Potschinki (Nr. 1) und Lukojánow (Nr. 2) des Gouvernements

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **1**, 394; Jahrb. Min. 1877, 406. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **1**, 394. — (3) Vgl. JB. f. 1872, 1134 u. 1135. — (4) Jahrb. Min. 1877, 1; Zeitschr. Kryst. **1**, 92, hier mit einer Nachschrift P. Groth's, der nach der optischen Untersuchung die Zwillingsnatur der Krystalle bestätigt. — (5) Vgl. JB. f. 1872, 1135 u. 1136. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **1**, 397.

Nischnij-Nowgorod, wo sie sich als äußerlich hellgraue, innerlich dunkelbraune Concretionen in jurassischen Schieferthonen vorfinden :

	P_2O_5	CO_2	SO_3	Fe_2O_3 Al_2O_3	CaO	MgO	X [1])	Y [2])	Z [3])
1.	28,01	7,40	1,75	2,00	47,21	2,00	2,18	5,57	3,88
2.	28,34	7,60	1,95	1,50	48,00	2,10	1,77	5,08	2,66.

1) Alkalien aus dem Verluste. — 2) Wasser und organische Substanzen. — 3) In Salzsäure unlöslich. — Bei Nr. 2. ergiebt die Summirung der Posten bloß 99,00 (F. N.).

A. Stelzner (1) beschreibt *Kalkphosphate* von der Insel Curaçao. Dieselben sind mit den dortigen sehr jungen Korallenkalken durch allmähliche Uebergänge verknüpft und aus ihnen jedenfalls durch Zufuhr der Auslaugungsproducte überlagernden Guanos entstanden. Am reinsten treten sie als amorphe opalähnliche Körper in den Poren der Kalke auf; Substanzen, die mit *Sombrerit* und *Pyroclasit* vermuthlich identisch sind. Sehr selten sind radialfaserige, dem Staffelit ähnliche Aggregate. — Eine Analyse des *Moroxits* s. oben (2).

G. vom Rath (3) fand am *Beudantit* von der Grube „schöne Aussicht" bei Dernbach die Combination R . 0R . — 2R und maß R = 91°20'.

Silicate; Silicate mit Titanaten, Zirkoniaten, Niobaten, Vanadinaten.

G. Grattarola (4) analysirte einen in den Formen $\infty P . 0P . \infty \bar{P}2$ krystallisirten oder in radialfaserigen Aggregaten auftretenden *Andalusit* von Alzi bei San Piero in Campo, Elba (A). Umrindet ist das Mineral von einer pinitartigen, bald hellgrünen (B), bald dunkelgrünen (C) Masse.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A	39,16	58,33	Spur	—	—	1,58	99,07	3,244
B	52,50	19,57	4,94	7,71	6,23	7,80	98,75	2,75
C	49,40	18,80	16,41	6,63	2,17	6,87	100,28	2,86.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 415. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1250. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 829. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 87; Jahrb. Min. 1877, 411.

Ueber künstliche Darstellung des *Disthens* wurde unter Korund (1) berichtet.

E. Bertrand (2) beschreibt *Topas*krystalle von Framont, vorwaltend von 2 P̄ ∞, ∞ P̄ 2 und ∞ P̆ 3 gebildet, aufserdem mit 7 am Topas bereits bekannten Formen und den neuen : ∞ P̆ $^{11}/_{5}$ und ∞ P̆ $^{13}/_{7}$. — H. Laspeyres (3) giebt einige Notizen über Topas und macht besonders auf das Auftreten gekerbter Kanten an Krystallen von Schlaggenwald, seltener an solchen vom Schneckensteine aufmerksam; auch hier (4) ist die Erscheinung sicherlich nicht Folge von Zwillingsbildungen. Eine Reihe für den Fundort neuer Flächen werden für Schneckensteiner Topase aufgeführt, an welchen bisher nur 14, jetzt 24, vielleicht selbst 26 bekannt sind. Ein Schneckensteiner Krystall (A) und ein zweiter, der ebendaher stammen soll, aber viel Aehnlichkeit mit sibirischen besitzt (B), werden gemessen und berechnet, wobei a : b : c für A = 0,531548 : 1 : 0,951947, für B = 0,529988 : 1 : 0,945585 gefunden wird, Schwankungen der Constanten, wie sie auch von anderen Beobachtern nachgewiesen wurden. Der scheinbare Hemimorphismus des Topas kann nach Laspeyres dreierlei Ursache haben : einmal Differenz der Stärke der Krystallisationstendenz an den verschieden entwickelten Enden (auch von Hankel und Groth angenommen), oder Ueberdrusung der durch natürliche Zerspaltung gebildeten Basis (v. Kokscharow), oder endlich Anätzung dieser natürlich entstandenen Spaltfläche. Im letzten Falle zeigen sich (Schneckenstein, Boa Vista) am abnormen Ende die Partialformen des Topases, der Substanz nach aber mit der die Krystalle bildenden Masse vollständig übereinstimmend, während sich jede Ueberrindung als ein Product späterer Bildung durch kleine Differenzen in der Substanz erkennen läfst, und es gelang Laspeyres, abweichend von Baumhauer (5), vermittelst sauren Kaliumsulfats, künstlich Aetzfiguren hervorzubringen, welche, wie die

(1) Vgl. diesen JB. S. 1272. — (2) Zeitschr. Kryst. **1**, 297; Jahrb. Min. 1877, 646. — (3) Zeitschr. Kryst. **1**, 347; Jahrb. Min. 1877, 784. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1256. — (5) Vgl. JB. f. 1876, 1252.

namentlich an Topasen von Boa Vista gut zu beobachtenden Partialformen, Combinationen aus der Zone n P̆ 2 bilden.

H. Credner (1) beschreibt gefärbte, namentlich rosenrothe *Turmaline* aus den Hohlräumen eines gangartig im Granulit von Wolkenburg, Sachsen, auftretenden Schörlgranits.

S. R. Paikul (2) nennt *Homilit* ein schwarzes oder schwarzbraunes Mineral, das mit Melinophan und Erdmannit auf Stokö bei Brevig vorkommt. Die Resultate der Analyse (Nr. 1) werden auf $FeCa_2B_2Si_2O_{10}$ bezogen und diese nahe Verwandtschaft mit Datolith ($H_2Ca_2B_2Si_2O_{10}$) durch die krystallographische Untersuchung Nordenskiöld's gestützt. Diese ergab ein rhombisches oder monoklines und dann vom rhombischen nur wenig abweichendes Krystallsystem mit den, denjenigen des Datoliths nahe stehenden Elementen :

	a : b : c	Axenwinkel
Homilit	0,6362 : 1 : 0,6473	circa 90°
Datolith	0,6329 : 1 : 0,6345	89°51'.

An (rhombisch gedeuteten) Formen wurden beobachtet : ∞P̄∞, ∞P, ∞P̆2, P, P̆2, P̆∞. — Descloizeaux und A. Damour (3) identificiren mit *Homilit* ein für Erdmannit gehaltenes Mineral ebenfalls von Stokö. Auch Ihnen ergab die krystallographische und optische Untersuchung ein dem rhombischen nahestehendes monoklines Axensystem (Neigungswinkel 90°39'00", ∞P = 116°0'), Dispersion im Sinne $\varrho > v$ und die Flächen ∞P, ∞P∞, 0P, P∞, 2P∞, ± P, —½P. Umrandet ist das Mineral mit einer einfach brechenden gelblichen Masse, die als ein Zersetzungsproduct gedeutet wird und wahrscheinlich mit einer auch getrennt in krystallinischen Fragmenten und in Adern auftretenden Substanz identisch ist. Auf die innige Mengung dieser zwei Materialien wird die Differenz zwischen den Analysen zurückgeführt.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 528. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 384; Jahrb. Min. 1877, 536. — (3) Ann. chim. phys. [5] 12, 399; Jahrb. Min. 1878, 204.

1. Homilit nach Paikul; 2. Homilit nach Damour; 3. einfach brechende Masse nach Damour.

	SiO_2	B_2O_3[1])	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	X[2])	Na_2O	K_2O	Y[3])
1.	31,875	18,085	1,50	2,145	16,25	—	27,275	0,52	—	1,09	0,41	0,85
2.	33,00	15,21	—	—	18,18	0,74	27,00	—	2,56	1,01	—	2,30
3.	28,01	5,54	3,31	—	5,42	1,85	11,00	—	27,37	—	1,98	12,10.

1) Aus der Differenz bestimmt. — 2) Aufser Cer- auch Lanthan- und Didymoxyde, in Nr. 3 von ersterem 19,28 Proc., von letzteren 8,09 Proc. — 3) Wasser und flüchtige Substanzen.

Aufserdem in Nr. 3 ZrO_2 = 3,47; SnO_2 = 0,45; TiO_2 Spur.

Spec. Gew. : 1. = 3,28; 2. = 3,34; 3. = 3,03.

A. Sjögren (1) untersuchte das mikroskopische und optische Verhalten des *Gadolinits, Orthits* und *Allanits*. Varietäten der beiden erstgenannten fand Er theils isotrop, theils anisotrop, auch die Farbenunterschiede zur Unterscheidung beider Species nicht geeignet. Lebhafte Interferenzfarben zeigte nur der Orthit von Hitteroe, Pleochroïsmus der Allanit von Bastnäs. Er ist geneigt allen diesen Mineralien ursprünglich einen amorphen Zustand zuzuschreiben, aus dem sich gelegentlich krystallinische Structur entwickelt habe.

J. Strüver (2) bestimmte die krystallographischen Constanten zweier *Vesuvian*varietäten aus Latium (3), einer durchsichtigen honiggelben (A) und einer schwarzen, in dünnen Splittern olivengrünen oder braunen (B). Für A resultirte a : c = 1 : 0,537232, für B = 1 : 0,5278, noch stärkere Differenzen, als V. v. Zepharovich für die Sommakrystalle gefunden hatte. An Formenreichthum bleiben die Albaner Vesuviane nur um weniges hinter denen der Somma zurück; Strüver registrirt : 0P, ∞P, ∞P∞, ∞P3, ∞P2, 1/3P, P, 3P, P∞, 2P∞, 2P2, 3P3, 5P5, 4P2, 3/2P3. Der Vesuvian von Latium findet sich nur in Auswürflingen, gewöhnlich gut krystallisirt, seltener in unvollkommenen Krystallen und in körnigen Massen.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 780. — (2) Zeitschr. Kryst. 1, 251. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1252.

A. Knop (1) fand die *Olivin*knollen im Basalte des Lützelbergs, Kaiserstuhlgebirge, aus etwa 78 Proc. Olivin, zweierlei Pyroxenen (einem Chromdiopsid und einem dem Bronzit nahestehenden) und Chromeisen zusammengesetzt. Der Olivin besteht aus 41,2 Proc. SiO_2, 49,7 Proc. MgO und 8,7 Proc. FeO (Summe = 99,6); die Analysen der übrigen Mineralien sind gehörigen Ortes reproducirt (2). — K. Oebbeke (3) analysirte den *Olivin* aus dem Palaeopikrit (4) der schwarzen Steine, Nassau :

SiO_2	MgO	CaO	FeO	Summe
42,581	35,682	14,088	6,483	98,784.

A. Scacchi (5) beschreibt das von Ihm *Cuspidin* benannte vesuvische Mineral, das auf Formel die Ca_2SiO_4, worin etwa ein Sechstel des Sauerstoffs durch Fl_2 ersetzt ist, bezogen werden kann, wenn die in variirenden Verhältnissen auftretende Kohlensäure unwesentlich ist. Die Krystalle werden rhombisch gedeutet (sind aber möglicherweise monokline Zwillinge) und zeigen die Formen P, $2\bar{P}\,^4/_3$, $\bar{P}\infty$ und $\infty\breve{P}\infty$, aus deren Winkeln sich a : b : c = 0,7173 : 1 : 1,9376 berechnet. Das blafsrosenrothe Mineral hat ein spec. Gew. = 2,853 bis 2,860. — Ferner nennt Scacchi *Neochrysolith* ein in den Hohlräumen der vesuvischen Lava von 1631 vorkommendes Mineral, das krystallographisch mit Olivin identisch ist und auch chemisch sich von diesem nur durch einen hohen, das Magnesium fast ganz ersetzenden Gehalt an Eisen und Mangan unterscheidet.

F. Pisani (6) bestimmte ein Ihm als ein bleihaltiges Silicat unter dem Namen *Ganomalith* zugesandtes Mineral von Langban in Schweden als ein Gemenge von Jacobsit mit *Tephroït* und ist geneigt, die Angabe eines Gehalts an Blei in anderen Exemplaren auf eine zufällige Beimengung von gediegenem Blei zu

(1) Jahrb. Min. 1877, 697. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1279 und unter „Augit". — (3) Inauguraldissertation, Würzburg 1877, 22; Jahrb. Min. 1877, 844; Zeitschr. Kryst. **2**, 104. — (4) Vgl. diesen JB. unter „Geologie". — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **1**, 398. — (6) Compt. rend. **84**, 1511; Zeitschr. Kryst. **2**, 109.

deuten. Gleichzeitig kommt noch ein manganhaltiger, einaxiger, röthlichbrauner Glimmer vor und ein Diopsid, der nach ∞P und ∞P∞ spaltet und parallel zu 0P eine stark gestreifte Absonderungsfläche zeigt. Die Analyse des Tephroïts ergab :

SiO_2	MnO	MgO	CaO	FeO	Summe
31,70	47,70	9,48	9,80	0,80	99,48.

A. Descloizeaux (1) corrigirt einige der für den zweiten Typus der *Humit*krystalle früher von Ihm (2) angegebenen Winkel. — F. Berwerth (3) analysirte einen *Chondrodit* von Pargas, zunächst um die Ursache des bei den Chondroditanalysen regelmäfsig eintretenden Verlustes zu erforschen. Das Material ist mit etwas Phlogopit vermengt, enthält aber mehr Alkalien, als Thonerde und Eisenoxyd zur Phlogopitformel beanspruchen würden. Es mufs demnach ein Theil der Alkalien dem Chondrodit angehören und die häufig unterlassene Bestimmung derselben ist vielleicht die Ursache der Differenz.

Fl	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe [1]
8,62	29,56	0,77	3,06	5,09	51,01	1,31	2,11	1,58	103,11.

[1]) Dieselbe nach Abzug einer dem Fl äquivalenten Menge O (3,62) = 99,49.

Aufserdem Spuren von Li. — Spec. Gew. = 3,216.

J. Emerson-Reynolds (4) publicirt die von W. Early ausgeführte Analyse eines *Lievrits* von Elba, bei welcher auf die Bestimmung der Oxydationsstufen des Eisens besondere Rücksicht genommen wurde :

SiO_2	FeO	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
29,93	31,83	20,16	3,02	13,71	0,30	0,36	0,20	0,29	0,42	100,22.

Indem das Wasser für unwesentlich gehalten wird, bezieht Reynolds die Resultate der Analyse auf die Formel 6RO, R_2O_3, $4SiO_2$, worin 6RO = 4(Fe, Mn)O + 2CaO.

(1) Phil. Mag. [5] **3**, 357; Zeitschr. Kryst. **1**, 382. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 1254. — (3) Min. Mitth. 1877, 272; Zeitschr. Kryst. **2**, 315. — (4) Chem. News **36**, 85; Phil. Mag. [5] **3**, 287.

G. Seligmann (1) beschreibt zwei von Altenberg stammende Krystalle des *Kieselzinks*. Im folgenden Katalog der Flächen des vollzähliger entwickelten Individuums B bezeichnet ein beigesetztes A, dafs dieselben Flächen auch an dem andern Exemplar sich nachweisen lassen; zudem traten hier am antilogen Pol noch $\breve{P}\infty$ und $0P$ auf.

Analoger Pol : $0P$ (A) $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$, $\bar{P}\infty$ (A), $3\bar{P}\infty$ (A), $\frac{1}{2}\breve{P}\infty$, $\breve{P}\infty$ (A), $2\breve{P}\infty$, $3\breve{P}\infty$ (A), $2\breve{P}2$, $2\bar{P}2$, $4\bar{P}\frac{4}{3}$.

Prismenzone : $\infty\breve{P}\infty$ (A), ∞P (A), $\infty\breve{P}3$, $\infty\breve{P}5$.

Antiloger Pol : $2\breve{P}2$ (A), $2\bar{P}2$ (A?).

Nach G. Uzielli (2) ist weder die chemische Zusammensetzung noch der Fundort (angeblich der Hügel Mancino bei Livorno) des von Jacquot als *Mancinit* beschriebenen Zinksilicats unzweifelhaft festgestellt.

J. R. Santos (3) giebt folgende Analyse eines *Kupfergrüns* von Utah :

SiO_2	Al_2O_3	CuO	H_2O	Summe
37,19	10,78	26,03	25,76	99,76.

Dieselbe ordnet sich der Formel des Kieselkupfers unter, wenn man annimmt, dafs etwa die Hälfte des Kupfers durch Aluminium isomorph vertreten ist. — W. M. Hutchings (4) veröffentlicht weitere (5) Analysen der mexicanischen Kupfererze, als deren näheren Fundort Er Untercalifornien angiebt.

1. *Kupfergrün*, hart, glasglänzend, blaugrün. Ein Theil des Kieselsäureanhydrids ist als Opal, ein kleinerer als Quarz und Chalcedon dem Silicat beigemengt. — 2. *Kupfergrün*, erdig, weich, blafs blauweifs bis weifs, porös, lange Zeit auf dem Wasser schwimmend und vor dem Untersinken bis 85 Proc. Wasser absorbirend. 1. und 2. stammen von *einem* Stücke und die Varietät 1. ist nur dann aluminiumhaltig, wenn sie so eng mit der erdigen Varietät verbunden vorkommt. — 3. *Kupferpecherz*, dünne Lagen zwischen Kupfergrün und Gyps bildend.

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 342; Jahrb. Min. 1877, 733. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 1, 400; Jahrb. Min. 1877, 839. — (3) Chem News 36, 167. (4) Chem. News 36, 18. — (5) Vgl. JB. f. 1876, 1244.

	SiO_2	CuO	PbO	Fe_2O_3	Al_2O_3	ZnO	CaO	MgO	H_2O	Summe
1.	67,07	24,95	0,26	0,27	0,55	0,09	0,81	0,37	5,82	100,19
2.	46,45	39,15	0,41	0,48	3,65	0,10	0,80	0,82	7,99	99,85.

Aufserdem Spuren von Kobalt, Mangan und Phosphorsäure.

	SiO_2	CuO	Fe_2O_3	ZnO	CoO	MnO	O[1])	CaO	MgO	SO_3	H_2O	Summe
3.	11,95	14,20	9,35	0,80	0,95	38,53	7,89	2,41	2,35	0,16	11,61	100,20.

C. Rammelsberg (1) fand in einem Ihm als Demantoïd zugesandten grünen *Granat*, der in abgerundeten Stücken, von einer talkartigen Substanz theils umgeben, theils durchsetzt, bei Poldnewaja am Flusse Bobrowka, Bezirk Sissersk, Ural vorkommt :

SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Summe
35,44	32,85	32,85	0,20	101,34.

Es führt diese Analyse zur Formel $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$. — A. Knop (2) macht darauf aufmerksam, dafs die gewöhnlichen Methoden zur Bestimmung der Titansäure falsche Resultate ergeben und dafs ein Gehalt an Titan neben Silicium in Mineralien und Gesteinen oft übersehen worden ist. Richtige Resultate ergab Ihm folgende Methode (3) : der aus Eisenoxyd, Thonerde und Titansäure bestehende Ammoniakniederschlag wird filtrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen, dann mit zweifach-schwefels. Kali aufgeschlossen, gelöst, mit Weinsäure versetzt und durch Ammoniak alkalisch gemacht. Schwefelammonium scheidet jetzt das Eisen vollständig ab. Das Filtrat wird eingedampft, geglüht und mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, wobei eine von der Weinsäure herrührende Schwärzung, soweit sie nicht schon durch das Glühen entfärbt wurde, gänzlich verschwindet. Die Schmelze wird mit überschüssiger Natronlauge behandelt, die die Thonerde löst, während titans. Natron zurückbleibt welches wiederum mit schwefels. Kali geschmolzen wird. Beim

(1) Zeitschr. geol. Ges. **29**, 819. — (2) Zeitschr. Kryst. **1**, 58; Jahrb. Min. 1877, 408. — (3) Die analytische Methode wurde auch publicirt in Jahrb. Min. 1876, 756.

Auskochen der wässerigen Lösung bleibt Titansäure zurück. Durch Anwendung dieser Methode wies Knop sowohl in *Melaniten* aus dem Kaiserstuhlgebirge und von Frascati bei Rom als im Pyroxen ersteren Fundorts einen bedeutenden Titangehalt nach :

1. *Melanit* aus Einschlüssen im Phonolith von Oberschaffhausen im Kaiserstuhl. Die Einschlüsse enthalten aufserdem vermuthlich Nephelin, sowie Apatit und Pyroxen. — 2. *Melanit* aus Einschlüssen im Sanidinhauynphonolith vom Horberig bei Oberbergen, Kaiserstuhl. Die Grundmasse der Einschlüsse ist Ittnerit, daneben Melanit, Pyroxen, titanhaltiges Magneteisen (1), Apatit und ein vorläufig nicht näher bestimmbares Mineral mit Glasglanz von hellbrauner Farbe. — 3. Kleine Krystalle aus Melanithauynphonolith, einem Ganggestein vom Horberig bei Oberbergen. — 4. *Melanit* von Frascati. — 5. *Pyroxen*, mit Nr. 1 und 2 vorkommend.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	MnO	Summe
1.	36,59	7,10	5,42	19,65	2,26	1,61	26,93	0,27	99,83
2.	36,33	7,05	5,48	17,08	2,84	2,70	27,47	0,25	99,30[1])
3.	35,82	4,95	5,41	22,97[2])		1,71	29,50	—	100,36
4.	35,09	3,02	8,80	19,27	1,80	0,47	32,61	—	100,06[1])
5.	42,10	3,55	4,34	9,97		15,43	24,24	—	99,63

[1]) Geringe Differenz zwischen Summe und Posten (F. N.). — [2]) Vermuthlich 20,41 Proc. Fe_2O_3 und 2,55 FeO.

Die Analysen 1 bis 4 ergeben folgende Sauerstoffverhältnisse :

	RO	:	R_2O_3	:	RO_2
1.	8,50	:	8,48	:	22,26
2.	9,61	:	7,65	:	22,10
3.	9,69	:	8,56	:	21,01
4.	9,92	:	9,88	:	19,87.

Die für Nr. 1 und 2 am stärksten hervortretenden Abweichungen von dem durch die Granatformel geforderten Verhältnisse 1 : 1 : 2 werden durch Beimengungen des Pyroxens Nr. 5 erklärt, dessen Analyse der Pyroxenformel entspricht, wenn man etwa die Hälfte des Eisengehalts als Oxyd annimmt. Im Pyroxen oder Melanit erblickt Knop das Material, welches nach der Analyse von A. Claus (2) zu der Annahme verführt

(1) Vgl. diesen JB. S. 1280. — (2) Vgl. JB. f. 1864, 853.

hat, Schorlomit (1) komme in den Kaiserstuhler Gesteinen vor. — E. S. Dana (2) bespricht Granaten aus den von Hawes (3) näher beschriebenen „Trappgesteinen" von Newhaven, Connecticut. Die unten reproducirte Analyse bezieht sich auf *Melanit*, der am East Rock mit Magneteisen (O, auch 3O3, 2Ȯ2 und ein unmeſsbares m O n), Augit (zu Chlorit umgewandelt), Apatit (oft dem Granat innigst beigemengt), Kalkspath und etwas Kupferkies und Zinkblende auf den Absonderungsflächen der Basaltsäulen vorkommt. Die dunkelbraunen bis pechschwarzen, nur selten gelblichbraunen Krystalle zeigen ∞O . 2O2 und sind mitunter isolirt entwickelt, gewöhnlich aber in ungefähr paralleler Stellung zu zierlichen Rosetten, oder unregelmäſsig gestellt zu dünnen Krusten verwachsen. *Topazolith* findet sich in denselben Gesteinen am Mill Rock in der Contactzone zum benachbarten Sandsteine, auf dem weniger gut entwickelte Krystalle ebenfalls auftreten. Die weingelben Krystalle in den basaltischen Gesteinen sitzen isolirt auf Quarzkrystallen auf, werden von etwas Eisenglanz und einem unbestimmbaren haarförmigen Mineral begleitet, konnten aber wegen zu geringer Menge des Materials nicht analysirt werden. Die dodekaëdrische Gestalt der Krystalle wird durch ein vorwaltendes $64\,O\,{}^{64}/_{63}$ mit $2\,O\,2$, $^{7}/_{2}\,O\,{}^{7}/_{2}$ und $\infty O \infty$ bestimmt. Hiervon ist $^{7}/_{2}\,O\,{}^{7}/_{2}$ für Granat neu, während $64\,O\,{}^{64}/_{63}$ schon am Topazolith von Piemont nachgewiesen wurde. Die Analyse des Melanits ergab :

SiO_2	Fe_2O_3 [1]	FeO	MnO	CaO	MgO	X [2]	Summe.	Spec. Gew.
35,09	29,15	2,49	0,36	32,80	0,24	0,35	100,48	3,740.

[1]) Mit Spuren von Al_2O_3. — [2]) Glühverlust.

Die Abwesenheit von TiO_2 wurde sowohl für den Melanit als das begleitende Magneteisen ausdrücklich constatirt.

Weitere Granatanalysen siehe unter „Geologie".

E. Neminar (4) corrigirt Seine (5) Analyse des vesuvischen *Mejonits*, nachdem sich geringe Mengen von Chlor und Kohlensäure ergeben hatten :

(1) Vgl. diesen JB. unter Schorlomit. — (2) Sill. Am. J. [3] 14, 215; Zeitschr. Kryst. 2, 310; Jahrb. Min. 1877, 948. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 1282. — (4) Min. Mitth. 1877, 61; Zeitschr. Kryst. 1, 515; Jahrb. Min. 1877, 942. — (5) Vgl. JB. f. 1875, 1227.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Cl	CO_2	Summe
43,36	32,09	21,45	0,31	1,35	0,76	0,27	0,14	0,72	100,45.

Der weit geringere Gehalt an Wasser bestimmt Ihn, dasselbe entgegen Seiner früheren Ansicht als *unwesentlich* anzusehen.

E. Ludwig (1) publicirt zwei von L. Sipöcz und F. Becke ausgeführte *Skapolith*analysen.

1. Rossie, New-York, blafsgrüne Säulen; 2. Boxborough, Massachusetts, weifse dicke Säulen.

A. Direct gefunden; B. nach Abzug von $CaCO_3$.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	CO_2	Cl
1. A (gef.)	46,16	28,05	0,30	18,50	Spur	0,74	2,91	0,60	3,00	0,12
B (corr.)	49,40	30,02	0,32	15,62	Spur	0,79	3,11	0,64	—	0,13
2. A (gef.)	47,12	27,33	0,46	15,94	0,43	1,15	3,65	0,50	2,73	0,20
B (corr.)	50,53	29,31	0,49	13,37	0,46	1,28	3,91	0,54	—	0,21

	Summe	Dem Cl äquivalenter O	Rest	Spec. Gew.
1. A.	100,38	0,03	100,35	2,731
B.	100,03	0,03	100	—
2. A.	99,51	0,05	100,46	2,7204
B.	100,05	0,05	100	—

H. Baumhauer (2) kommt in Seinen Studien über den *Leucit* zu Resultaten, welche G. vom Rath's (3) Ansichten, namentlich über die Zwillingsbildung, vollkommen bestätigen. Dabei erscheint es unnöthig, den eingewachsenen Leuciten ein anderes System als den aufgewachsenen zuzuschreiben, da alle an ihnen beobachteten Erscheinungen sich im Sinne eines quadratischen Systems deuten lassen. Dafs die gewöhnliche Leucitform keine einfache, sondern eine Combination ist, erhellt auch aus dem Verhalten gegen Aetzungsmittel, durch welche die ditetragonalen Pyramidenflächen stärker als die tetragonalen angegriffen werden.

A. Koch (4) glaubt nach den Resultaten einer Untersuchung der Gesteine von Ditró annehmen zu können, dafs sich *Sodalith* aus *Eläolith* gebildet habe und stützt diese Behauptung durch die Beobachtung, dafs sich beide Mineralien in den Ditróer

(1) Min. Mitth. 1877, 266; Zeitschr. Kryst. 2, 313. — (2) Zeitschr. Kryst. 1, 257; Jahrb. Min. 1877, 640. — (3) Vgl. JB. f. 1872, 1118; f. 1873, 1170. — (4) Min. Mitth. 1877, 332.

Gesteinen gegenseitig ersetzen und dafs Sodalith gelegentlich den Eläolith umrandet. Eine von Fellner (Nr. 1) 1867 ausgeführte Analyse des letzteren hatte einen zu hohen Siliciumgehalt ergeben, den schon Fellner auf Beimengung von Feldspath bezog. Koch bewies diefs durch mikroskopische Untersuchung und fand in einem Eläolith, der freier von diesen Einschlüssen war, Werthe (Nr. 2), welche sich der Formel mehr nähern.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	52,71	27,64	1,79	0,06	11,22	4,85	1,99	100,26
2.	43,20	31,00	1,10	0,48	22,23 [1]		1,99	100.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

J. Strüver (1) beobachtete am Nephelin aus Latium (2) die Formen 0P, ∞P, ∞P2, ∞P³/₂, ¹/₂P, P, 2P, 2P2. Die Messungen ergaben mit denen des Nephelins der Somma sehr nahe übereinstimmende Resultate. Die meist farblosen, weifsen oder grauen, selten grünen oder fleischfarbenen Krystalle finden sich als Gemengtheile der Laven, in Drusenräumen der Laven und der Auswürflinge.

Derselbe (3) fand am weifsen *(Berzelin)* und gefärbten *Hauyn* Latiums (4) die Formen O, ∞O, ∞O∞, 2O2 und ∞O2 (dieses neu für Hauyn), ferner Zwillinge und Sechslinge durch Juxtaposition, seltener Penetrationszwillinge. Die letzteren hatte G. vom Rath als Sodalith beschrieben; sie geben aber eine deutliche Schwefelreaction. Nosean, den Spada (1845) angiebt, konnte nicht nachgewiesen werden. Im anstehenden Gesteine scheint Hauyn zu fehlen und ist nur aus Auswürflingen bekannt.

N. v. Kokscharow (5) fafst die Resultate Seiner Untersuchungen der *Glimmer* in folgende Hauptsätze zusammen: Alle Glimmer sind ausnahmslos *rhombisch*, doch so, dafs ∞P : ∞P̆∞ genau 120° mifst; ihr monokliner Symmetriecharakter ist nur ein scheinbarer; das Axenverhältnifs ist a : b : c = 1 : 1,73205 : 2,84953 oder 0,57735 : 1 : 1,64518; Zwillinge kommen

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 240. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1252. — (3) Zeitschr. Kryst. 1, 235. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1252. — (5) Jahrb. Min. 1877, 798.

nach den zwei Gesetzen gebildet vor : Zwillingsebene ∞P oder $\infty \breve{P}$ 3. — M. Bauer (1) publicirt eine ausführliche Arbeit über das Krystallsystem und die Hauptbrechungscoëfficienten des *Kaliglimmers*. Wir entnehmen der Arbeit nur die Resultate, nach denen der Kaliglimmer *monoklin* ist; die Ebene seiner optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene; die optische Mittellinie bildet mit der Spaltungsfläche einen Winkel von 88°18′; die optischen Axen sind 40°21′ gegen einander geneigt. — W. F. Löbisch (2) analysirte einen *Muscovit* in hellbraunen durchsichtigen Tafeln mit Oligoklas und Orthoklas im Gemenge. Der Glimmer zeichnet sich durch hohen Gehalt an Natrium und Silicium aus.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
48,76	29,91	4,24	0,41	2,68	0,38	6,83	2,31	4,60	100,02.

Spec. Gewicht = 2,7745.

F. Berwerth (3) liefert *Glimmer*analysen, bei denen auf Fluor-, Wasser- und Lithiumbestimmungen besondere Sorgfalt verwendet wurde.

1. Baryumhaltiger *Phlogopit* von Edwards, St. Lawrence County, New-York; braun, durchscheinende Tafeln. Bei Craw's (4) älterer Analyse war das Baryum übersehen worden. — 2. *Glimmer* vom Vesuv; schwärzliche Tafeln mit Vesuvian auf Kalk. — 3. *Lepidolith* von Paris, Maine; gröfseres Korn und schönere Lilafarbe als beim folgenden. — 4. *Lepidolith* von Rosena, Mähren; der von Cooper (5) nachgewiesene Rubidiumgehalt würde vom Kalium abzuziehen sein. Im Spectroskop zeigte sich sowohl Rubidium als Cäsium. — 5. *Zinnwaldit* von Zinnwald, Böhmen; spectroskopisch wurde Rubidium und Cäsium nachgewiesen, Thallium weder in diesem noch in den anderen Lithiumglimmern.

	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	BaO	MgO	CaO
1.	40,34	—	15,14	2,20	0,77	—	2,46	27,97	—
2.	39,30	—	16,95	0,48	7,86	0,59	—	21,89	0,83
3.	50,39	—	28,19	—	—	Spur	—	—	—
4.	50,98	0,05	27,80	—	0,05	Spur	—	—	—
5.	45,87	0,08	22,50	0,66	11,61	1,75	—	—	—

(1) Berl. Acad. Ber. 1877, 684; Jahrb. Min. 1878, 810. — (2) Min. Mitth. 1877, 271. — (3) Min. Mitth. 1877, 109 u. 337; Zeitschr. Kryst. 2, 521 u. 522; Jahrb. Min. 1877, 830 und 1878, 816. — (4) Vgl. JB. f. 1850, 726. — (5) Vgl. JB. f. 1861, 1002.

	Li_2O	Na_2O	K_2O	H_2O	Fl	Summe.	O[1])	Rest
1.	—	2,58	7,07	3,21	0,82	102,56	0,34	102,22
2.	—	0,49	7,79	4,02	0,89	101,08	0,37	100,71
3.	5,08	—	12,34	2,36	5,15	103,51	2,17	101,34
4.	5,88	—	10,78	0,96	7,88	104,38	3,32	101,06
5.	3,28	0,42	10,46	0,91	7,94	105,48	3,34	102,14.

[1]) Dem Fluor äquivalente Menge.

Spec. Gew. : 1. = 2,959 bei 16°; 2. = 2,864 bei 16°; 3. = 2,8546; 4. = 2,834; 5. = 2,9715.

N. v. Kokscharow (1) benennt *Wiluewit* eine Abart des *Xanthophyllits* von der Grube Nikolaje-Maximilianowsk bei Achmatowsk, südlicher Ural. Von Klinochlor, als welcher er bestimmt wurde, unterscheidet den Wiluewit eine gröfsere Härte (4,5), von Xanthophyllit ein sehr grofser Winkel der im brachydiagonalen Hauptschnitt liegenden optischen Axen, während jener als optisch-einaxig betrachtet wird. Das Mineral findet sich, von Perowskit begleitet, in Chloritschiefer, ist ausgezeichnet dichroïtisch und zeigt ähnliche Krystallverhältnisse wie (nach v. Kokscharow) der Glimmer : rhombisch mit Neigung zur Entwickelung monokliner Halbformen und einem Säulenwinkel, welcher $\infty P . \infty \breve{P} \infty$ zu einem hexagonalen Prisma macht; a:b:c = 1:1,73205:0,70729 = 0,5773:1:0,4926 (c beinahe genau 1/4 c des Glimmers). Gewöhnliche Combination ist $0P . -\frac{4\breve{P}\infty}{2} . +\frac{6\breve{P}3}{2}$, worin die Neigung, monokline Halbformen zu bilden, durch entsprechende Bezeichnung angedeutet ist. Diese Form bildet mitunter dem regulären Octaëder nahestehende Gestalten. Sonstige Formen : $\pm\frac{P}{2}$, ∞P (Zwillingsebene), $2\breve{P}\infty$. Eine von P. v. Nikolajew ausgeführte Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O	Summe
16,90	43,55	2,81	0,33	13,00	17,47	5,07	98,63.

G. A. König (2) beschreibt ein Vorkommen von *Astro-*

(1) Jahrb. Min. 1877, 801. — (2) Zeitschr. Kryst. 1, 423; Jahrb. Min. 1877, 944.

phyllit, *Arfvedsonit* (1) und *Zirkon* (2) von El Paso County, Colorado. Die drei Mineralien kommen in grauem Quarze, Astrophyllit gelegentlich auch in Orthoklas vor, so dafs das Muttergestein ähnlich wie für den norwegischen Astrophyllit quarzreiche Ausscheidungen in einem Syenite zu sein scheint. Die Analyse des Astrophyllits ergab :

SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	MnO
34,68	13,58	2,20	6,56	0,70	26,10	3,48.

K_2O	Na_2O	MgO	CuO	Ta_2O_5 (?)	H_2O	Summe
5,01	2,54	0,30	0,42	0,80	3,54	99,91.

Spec. Gew. = 3,375 bei 15°.

Es führt dieselbe zur empirischen Formel :

$$H_8(K, Na)_4(Fe, Mn)_9Fe_2Ti_4Si_{18}O_{69}.$$

Zur *Bestimmung* der *Titansäure* bedient sich König einer besonderen colorimetrischen Methode. Durch den Gang der Analyse erhält Er ein Gemenge von Titansäure und Zirkonsäure, welches gewogen wird. Um nun den Antheil der ersteren zu bestimmen, wird durch 2 mg Substanz eine 0,065 mg schwere, aus 0,12 mg Phosphorsalz hergestellte Perle gefärbt und dieselbe mit einem Satze von 10 respective 20 Probeperlen verglichen, die ebenfalls durch 2 mg Oxyd gefärbt sind und zwar mit 0 bis 100 Proc. Al_2O_3 neben 100 bis 0 Proc. TiO_2. Die Methode erlaubt eine Abschätzung von 5, ja 2,5 Proc. Gehalt der Perle an TiO_2. Die theilweise von H. Bücking (3) ausgeführte optisch-krystallographische Untersuchung sowohl des amerikanischen, als des norwegischen Astrophyllits ergab ein *monoklines* Krystallsystem. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene; der Winkel der zweiten Mittellinie mit der Normalen zur Spaltungsfläche wird für den norwegischen zu 3°30′ bis 3°33′, für den amerikanischen zu 2°42′ bis 3°18′ bestimmt, $2 H_0$ wurde am norwegischen gefunden für Li = 122°18′, für Na = 124°52′, am amerikanischen an Platte I für Li = 121°38′,

(1) Vgl. diesen JB. unter Augit- und Hornblendegruppe. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1275. — (3) Zeitschr. Kryst. 2, 438.

für Na = 124°14′, für Tl = 125°6′, an Platte II für Na = 126°49′, an Platte III für Li = 121°5′, für Na = 124°28′. Die vollkommenste Spaltbarkeit als 0 P vorausgesetzt, sind die Krystalle nach der Klinodiagonale stark verlängert und, soweit annähernde Messungen Schlüsse erlauben, außerdem durch Klinodomen begrenzt.

P. Groth (1) rechnet die von Delesse dem Pyrosklerit beigezählte grünliche Masse, welche, oft mit Kernen von Feldspath, im körnigen Kalke von St. Philippe bei Markirch, Elsaß vorkommt, zu Kenngott's *Pseudophit,* diesen selbst aber sammt den von v. Drasche (2) und von v. Zepharovich (3) beschriebenen Substanzen als dichte Varietät zum *Pennin.* Die von van Wervecke ausgeführte Analyse führt zu dem Verhältnisse :

Si : Al : Mg : H = 2,94 : 2 : 4,24 : 7,24.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O[1])	H_2O[2])	Summe
32,84	17,34	3,29	1,04	0,75	30,48	12,16	2,28	100,18.

[1]) Glühverlust. — [2]) Hygroskopisch und zwar 1,02 Proc. Verlust im Exsiccator, 0,60 Proc. bei 100°, 0,18 Proc. bei 125°, 0,30 Proc. bei 150°, 0,18 Proc. bei 200°. Die kryptokrystallinische Beschaffenheit erklärt die Zähigkeit im Zurückhalten des hygroskopischen Wassers.

A. Kenngott (4) stellt Shepard's *Amesit* (5) zu den Chloriten und zeigt, daß derselbe sich der von Ihm aufgestellten allgemeinen Formel unterordnet, wenn man Al_2O_3, in $AlAlO_3$ zerlegt, als $RSiO_3$ substituirend annimmt.

T. Sterry Hunt (6) nennt *Venerit* ein chloritähnliches Kupfererz von der Jones Mine bei Springfield, Berks County, Pennsylvanien. Gewöhnlich stark verunreinigt (Thonerz) zeigten reinere Partieen unter dem Mikroskope dünne durchsichtige Blättchen mit Quarz und Magneteisen gemengt (Nr. 1). Sorgfältigst gereinigtes Material ergab nach einer von G. W. Hawes ausgeführten Analyse (Nr. 2, unter Nr. 3 corrigirt) das Sauerstoffverhältniß von $RO : R_2O_3 : SiO_2 : H_2O = 3 : 4 : 6 : 4$, doch ist die Homogenität der Substanz nicht ganz zweifellos.

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 509. — (2) Vgl. JB. f. 1873, 1204. — (3) Vgl. JB. f. 1874, 1289. — (4) Jahrb. Min. 1877, 277. — (5) Vgl. JB. f. 1876, 1248. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 1, 498; Jahrb. Min. 1877, 837.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	H_2O	X[1])	Summe
1.	24,60	13,00	7,11	—	15,15	15,30	11,50	14,10	100,76
2.	28,93	13,81	5,04	0,27	17,47	16,55	12,08	6,22	100,37
3.	30,73	14,67	5,35	0,29	18,55	17,58	12,83	—	100.

1) Sand.

V. v. Zepharovich (1) beschreibt ein Vorkommen von *Thuringit* vom Zirmsee in Kärnthen. Das Mineral tritt in den Hohlräumen einer wesentlich aus Feldspath bestehenden linsenförmigen Einlagerung im Gneifs auf und bildet mitunter ebenflächige, spiegelnde Formen, mitunter von Spaltungen, wie von Messerschnitten durchzogen. Theilweise sind sie einer tafelförmigen Combination 0R.R sehr ähnlich, theilweise aber krystallographisch undeutbar. Die wahrscheinlichste Erklärung ist die Annahme von präexistirenden Kalkspathlamellen, zwischen denen sich der Thuringit abgelagert hat und die, später weggeätzt, die Ursache der ebenen Begrenzung und der Einschnitte des Thuringits waren. Aufser dem Thuringit fand sich in den Hohlräumen weifser Glimmer, Anatas und neu gebildeter Feldspath. Eine mikroskopische Untersuchung der Gangmasse ergab ein Gemenge von mindestens zwei Feldspathen mit wenig Quarz. Der von W. Gintl ausgeführten Analyse (A bis C) fügen wir unter D die Werthe der Formel 9 FeO, 4 R_2O_3, 6 SiO_2, 10 H_2O bei.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	22,71	18,92	8,00	38,49	10,74	—	3,181
B (gef.)	22,60	n. best.	8,25	n. best.	10,82	—	3,174
C (Mittel)	22,65	18,92	8,12	38,49	10,78	98,96	3,177
D (ber.)	21,78	18,61	9,66	39,13	10,87	100	—

Aufserdem Spuren von Mn, CaO, MgO, Na_2O.

A. H. Chester (2) analysirte einen faserigen *Meerschaum (Sepiolith)*, der in 5 cm starken Adern in einer Silbermine von Utah vorkommt und theils weifs, theils bläulichgrün gefärbt

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 371; ergänzende Bemerkungen hierzu in Zeitschr. Kryst. 2, 195; Jahrb. Min. 1877, 732. — (2) Sill. Am. J. [3] 13, 296; Zeitschr. Kryst. 1, 381.

ist. Die Formel des Meerschaums nimmt Chester zu $Mg_2Si_3O_8 + 2H_2O$ an.

1. Mittel aus vier Analysen der weifsen Varietät. — 2. Blaugrüne Varietät.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CuO	MgO	H_2O[1])	H_2O[2])
1.	52,97	0,86	0,70	3,14	0,87	22,50	9,90	8,80
2.	50,15	2,06	1,02	2,09	6,82 [3])	18,29	9,80	10,32.

1) Bei 100°. — 2) Nur wenig bei 200°, der Rest erst in starker Rothgluth. — 3) In diesem hohen Gehalte an Kupfer ist wohl die Ursache der Färbung zu suchen.

A. H. Church (1) fand in einem verarbeiteten *Serpentin* aus Japan, der die auffallend hohe Härte = 5 zeigte :

SiO_2	MgO	Al_2O_3 Fe_2O_3	H_2O	Spec. Gew.
45,56	41,75	2,22	12,19	2,58.
45,20	42,86	2,12	n. best.	

K. Oebbeke (2) untersuchte einen dem *Baltimorit* nahe stehenden *Serpentin* von Klüften des Paläopikrits (3) von den schwarzen Steinen, Nassau :

SiO_2	MgO	CaO	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	H_2O	NiO	Summe	Sp. Gew.
42,878	32,220	0,095	4,821	3,866	1,832	14,214	Spur	99,926	2,51.

Eine weitere *Serpentin*analyse siehe oben (4).

E. v. Bamberger (5) analysirte einen *Glaukonit* aus tertiärem Sande der Insel Gozzo im mittelländischen Meere :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	FeO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
46,91	7,04	23,06	2,95	4,40	2,64	0,91	7,31	4,71	99,93	3,314.

Von den von Haushofer (6) analysirten Glaukoniten unterscheidet sich der vorliegende namentlich durch einen geringeren Wassergehalt. Bamberger bestimmte denselben nicht aus dem Glühverlust, sondern durch directe Wägung.

W. C. Brögger und G. vom Rath (7) publiciren Ihre Arbeit über *Enstatit*krystalle von Bamle wiederholt (8). Wir

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 1, 518. — (2) Inauguraldissertation, Würzburg 1877, 19; Jahrb. Min. 1877, 844. — (3) Vgl. unter „Geologie". — (4) Vgl. diesen JB. S. 1325. — (5) Min. Mitth. 1877, 271; Zeitschr. Kryst. 2, 315. — (6) Vgl. JB. f. 1866, 937. — (7) Zeitschr. Kryst. 1, 18. — (8) Vgl. JB. f. 1876, 1233.

benutzen diesen Anlafs, um einige Messungen nachzutragen, welche den pseudomonoklinen Charakter der Krystalle kennzeichnen. So ergab die Neigung von $^1/_2 \breve{P} \infty$ gegen zwei Flächen der Säule bei einem Krystalle 78°3′ und 80°36′, bei einem andern 77°0′ und 80°15′ (anstatt übereinstimmend für beide Flächen 78°59′). Eine noch stärkere Neigung zeigte $^2/_3 \breve{P} \infty$, dessen Fläche an einem dritten Krystalle gegen die eine Säulenfläche um 78° und gegen die andere um 71° (berechnet 75°39$^1/_2$) geneigt war. Diese Winkel der Berechnung zu Grunde gelegt würden eine Axenneigung von 94°57′ ergeben.

A. R. Leeds (1) analysirte *Hypersthen* (Nr. 1) und *Diallag* (Nr. 2) aus den Noriten (2) der Adirondacksberge, New-York.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	Summe	Sp. G.
1.	50,33	0,07	3,36	1,08	19,40	0,71	2,77	21,40	1,14	100,21	3,459
2.	46,28	0,59	7.38	2,21	14,80	—	18,78	8,91	1,115	100,065	3,386

A. Knop (3) untersuchte einen braunen, dem *Bronzit* nahestehenden Pyroxen (A) und einen *Chromdiopsid* (B) aus den Olivinknollen des Lützelbergs, Kaiserstuhlgebirge, (4). Der Bronzit enthielt etwa 1,5 Proc. mechanisch beigemengtes Chromeisen, während er selbst frei von Chrom war, während im chromhaltigen Diopsid keine derartige Beimengung nachweisbar war.

	SiO_2	X[1])	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Summe
A.	52,50	2,00	2,29	—	6,07	—	32,23	4,35	99,44
B.	51,89	2,30	4,76	1,09	4,40	0,54	15,47	19,73	100,18.

[1]) Rückstand beim Auflösen der abgeschiedenen Kieselsäure in Natronlauge; möglicherweise, doch wegen geringer Menge nicht nachweisbar, Niob- und Titansäure.

K. Oebbeke (5) fand in dem *Chromdiopsid* aus dem Palaeopikrit (6) der schwarzen Steine, Nassau :

SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MgO	CaO	Summe	Spec. Gew.
50,443	5,105	1,403	9,696	17,418	14,629	98,694	3,202.

E. v. Bamberger (7) analysirte (A) *Salit* von Albrechtsberg

(1) Am. Chemist 7, 328; Zeitschr. Kryst. 2, 642. — (2) Vgl. diesen JB. unter „Geologie". — (3) Jahrb. Min. 1877, 697. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1308. — (5) Inauguraldissertation, Würzburg 1877, 21; Jahrb. Min. 1877, 844; Zeitschr. Kryst. 2, 104. — (6) Vgl. diesen JB. unter „Geologie". — (7) Min. Mitth. 1877, 278; Zeitschr. Kryst. 2, 315.

in Niederösterreich. Das Mineral bildet Individuen bis zu 12 cm Länge, welche zu Aggregaten vereint in körnigem Kalke liegen. Zum Vergleich sind die Werthe der Formel $MgCaSi_2O_6$ unter B beigefügt.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	55,60	0,16	0,56	26,77	18,34	101,48	3,167
B (ber.)	55,56	—	—	25,92	18,52	100	—

Aus C. Dölter's (1) Beiträgen zur Mineralogie des Fassa- und des Fleimserthals haben wir die folgenden Analysen des *Fassaïts* zu entnehmen, bei denen besonderes Gewicht auf die Trennung der Eisenoxyde gelegt wurde. Sie ergeben, daſs Fassaït den Thonerdeaugiten näher als dem Diopsid verwandt ist, daſs er sich aber durch das Vorwiegen des Eisenoxyds gegen das Oxydul, des Kalkes gegen die Magnesia auszeichnet.

1. Reine Krystalle vom Toal della Foja. — 2. Krystallinisch-körnige Varietät desselben Fundorts. — 3. Grasgrüne Krystalle vom Nordabhange des Mal Inverno.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	H_2O	Summe
1.	43,81	9,97	7,01	1,52	12,51	25,10	0,51	100,43
2.	44,06	10,48	5,91	1,67	13,10	25,20	0,15	100,52
3.	41,97	10,68	7,36	0,55	10,29	26,60	2,70	100,10.

C. Dölter (2) dehnt in späteren Publicationen Seine Untersuchungen auch auf andere *Augite* aus. Zur Ermittelung des Oxydulgehalts bediente Er sich folgender Methode : Der Platintiegel, in welchem das Mineral mit Fluſs- und Schwefelsäure aufgeschlossen wird, steht auf einem mit einer Rinne versehenen eisernen Teller, in welche ein umgestülptes Becherglas paſst. Durch eine Röhre wird Kohlensäure in das Becherglas eingeführt und die Communication mit der Luft durch Eingieſsen von Quecksilber in die Rinne verhindert. Nach zweistündiger gelinder Erhitzung ist das Material aufgeschlossen, die Fluſssäure vertrieben, und es wird nun das Oxydul durch Titriren mit übermangans. Kali bestimmt.

(1) Min. Mitth. 1877, 65; Zeitschr. Kryst. 1, 515; Jahrb. Min. 1877, 647. — (2) Min. Mitth. 1877, 279; Zeitschr. Kryst. 2, 525.

1. Schwarzer *Augit* vom Vesuv, Krystalle der Form ∞P.∞P∞.∞P∞.P aus einer Sanidinbombe. — 2. Dunkelgrüner *Augit* vom Vesuv, Krystalle der gleichen Form, ebenfalls aus einer Bombe. — 3. Gelber *Augit* vom Vesuv, Krystalle, an denen aufser den oben genannten Formen noch 2P vorhanden ist, ebenfalls aus einer Bombe. — 4. *Augit*, einfache Krystalle und Zwillinge der gewöhnlichen Form von Lipari. — 5. *Augit* in einfachen Krystallen und Zwillingen der gewöhnlichen Form aus einer basaltischen Lava von Cuglieri, Sardinien. — 6. *Augit* in säulenförmigen Krystallen von Greenwood Fournace. — 7. *Augit* der Combination ∞P.∞P∞.∞P∞.P.0P.$^1/_2$P∞ aus Melaphyr vom Bufaureberge in Südtirol. — 8. *Fassaït* in Krystallen aus dichtem Fassaït vom Fassathal. — 9. Dunkelgrüne und 10. farblose Partien eines verschieden gefärbten *Diopsid*krystalls von Ala.

	SiO_2	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Summe	Spec. Gew.
1.	46,95	19,02	16,04	4,09	4,47	9,75	100,32	3,275
2.	51,01	20,80	16,58	3,16	3,51	4,84	99,90	3,208
3.	50,41	22,75	12,92	6,78	1,09	6,07	100,02	3,298
4.	48,45	20,30	14,35	6,94	3,57	6,68	100,29	3,225
5.	45,65	21,09	13,60	5,05	6,32	8,61	100,32	3,299
6.	49,18	20,62	16,83	2,55	5,05	5,09	99,32	3,295
7.	49,01	20,01	14,55	7,74	3,77	5,09	100,17	3,299
8.	44,76	24,90	13,65	2,09	5,01	10,10	100,51	2,979
9.	54,28	25,04	17,30	1,91	0,98	0,51	100,02	—
10.	54,74	26,03	17,02	2,91	—	—	100,70	—

Diese Analysen werden benutzt, um zwischen Rammelsberg's und Tschermak's Ansichten über die Constitution der Thonerde haltenden Augite zu entscheiden. Ersterer betrachtet dieselben bekanntlich als isomorphe Mischungen von $RSiO_3$ mit Al_2O_3 und Fe_2O_3, Letzterer nimmt für die Beimengung des Aluminiums und des sechswerthigen Eisens die Form der Silicate $MgAl_2SiO_6$ und $MgFe_2SiO_6$ an. Dölter berechnet nun, dafs Seine sämmtlichen Analysen der Grundforderung der Tschermak'schen Hypothese gehorchen, dafs nämlich für alle analysirten Thonerdeaugite $Ca < Mg + Fe$ ist, sogar meist mit bedeutender Differenz : nur für Nr. 3 ist sie gering. Er zeigt ferner, dafs sich die Resultate der Analysen (Nr. 3, 5 und 7 ausgenommen) ungezwungen in die Form bringen lassen : $x(MgCaSi_2O_6)+y(FeCaSi_2O_6)+x'(MgFe_2SiO_6)+y'(MgAl_2SiO_6)$. Es ist nämlich :

	$MgCaSi_2O_6$	:	$FeCaSi_2O_6$	:	$MgFe_2SiO_6$	:	$MgAl_2SiO_6$
in 1 =	10	:	2	:	1	:	3
„ 2 =	16	:	2	:	1	:	2
„ 4 =	12	:	4	:	1	:	3
„ 6 =	19	:	2	:	2	:	3
„ 8 =	84	:	5	:	1	:	1.

Eine Analyse des in Einschlüssen gewisser kaiserstuhler Gesteine auftretenden *Augits* vergleiche unter Granat. — H. Laspeyres (1) beschreibt einen polysynthetischen *Augit*zwilling aus dem Tuff von Bell bei Laach. Die dem Hauptindividuum nach ∞P∞ eingeschaltete Zwillingsplatte ist halb so dick als die beiden Hälften des Hauptkrystalls, der von ∞P.∞P∞.∞P∞.P gebildet wird.

F. Pisani (2) untersuchte einen *Triphan* aus Brasilien in unvollkommenen Krystallen, welche nach einem Prisma von 86°45′ spalten, aber die bei den übrigen Triphanen so deutlich entwickelte Spaltbarkeit nach ∞P∞ entbehren; Härte = 7 :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	Li_2O	Na_2O	Summe	Spec. Gew.
63,80	27,93	1,05	0,12	0,46	6,75	0,89	101,00	3,16.

G. Grattarola (3) nennt *Hydrocastorit* ein Zersetzungsproduct des *Castor*, das in vermuthlich rhombischen Nadeln, den Castor einhüllend, auf den Granitgängen von San Piero in Campo, Elba, vorkommt. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
59,59	21,35	4,38	14,66	99,98	2,16.

Analysen von *Kieselmangan* siehe unter Psilomelan (4).

E. Ludwig (5) analysirte den *Milarit* in ausgesucht guten Proben und fand folgende (A), auf die Formel $HKCa_2Al_2Si_{12}O_{30}$ (B) verweisende Werthe :

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
A (gef.)	71,81	10,67	11,65	Spur	4,86	Spur	1,36	100,35
B (ber.)	72,66	10,39	11,30	—	4,74	—	0,91	100.

Spec. Gew. = 2,5529.

(1) Zeitschr. Kryst. 1, 208; Jahrb. Min. 1877, 527. — (2) Compt. rend. 84, 1509; Zeitschr. Kryst. 2, 109; Jahrb. Min. 1877, 835. — (3) Zeitschr. Kryst. 1, 87; Jahrb. Min. 1877, 411. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1281. — (5) Min. Mitth. 1877, 347; Zeitschr. Kryst. 2, 631; Jahrb. Min. 1878, 411.

Die Zahlen nähern sich ziemlich den von Finkener (1) gefundenen, während Frenzel kein Kali, sondern 7,61 Proc. Natron angiebt. Nach G. Tschermak sind die scheinbar hexagonalen Formen *rhombische* Durchkreuzungsdrillinge nach ∞P, die Flächen die von ∞P̆∞, ∞P̆3, 3P̆3, 0P. Ein Schliff nach 0P läßt neben den sechs peripherischen Theilen einen stellenweise einfach brechenden Kern erkennen, der aber nicht homogen ist und wohl ein Gemisch der nach der Peripherie zu regelrecht verwachsenen Theilchen darstellt.

F. Pisani (2) untersuchte einen durch hohen Gehalt an Aluminium ausgezeichneten *Anthophyllit*, der sich in gelblichgrauen Lamellen von faseriger Zusammensetzung bei Bamle in Norwegen vorfindet und in Bezug auf Spaltbarkeit mit dem Anthophyllit von Kongsberg übereinstimmt.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	Na_2O	K_2O	X[1])	Summe	Spec. Gew.
51,80	12,40	3,67	27,60	1,44		3,00	99,91	2,98.

[1]) Glühverlust bei Weißgluth.

Descloizeaux (3) giebt optische Details über das Mineral.

Nach G. A. König (4) ist das von E. Goldsmith unter dem Namen *Hexagonit* beschriebene Mineral von Edwards in St. Lawrence County, New-York, ein *Grammatit*, wie die Uebereinstimmung des Prismenwinkels (124°39′) und der chemischen Zusammensetzung zeigt. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	MnO	Summe	Spec. Gew.
58,20	1,40		24,14	12,20	1,90	1,37	99,21	2,996.

E. Svedmark (5) untersuchte den *Uralit* aus den Uralitporphyren von Vaksala bei Upsala, dem Ural, Predazzo und Wales und bestätigt, daß derselbe ein zu Hornblende umgewandelter Augit ist. Bei dieser Umwandlung soll sich Magneteisen ausgeschieden haben, eine Beobachtung, welche der Erfahrung

(1) Vgl. JB. f. 1874, 1257; f. 1873, 1178; f. 1872, 1124; f. 1870, 1302. — (2) Compt. rend. 84, 1510; Zeitschr. Kryst. 2, 109; Jahrb. Min. 1877, 835. — (3) Compt. rend. 84, 1478; Zeitschr. Kryst. 2, 108. — (4) Zeitschr. Kryst. 1, 49; Jahrb. Min. 1877, 202. — (5) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 98.

widerspricht, dafs sich mikroskopisch nur selten Magneteisen als Einschlufs im Uralit nachweisen läfst. — Weitere Hornblendeanalysen siehe oben (1) und unter „Geologie".

G. A. König (2) analysirte den mit Zirkon (3) und Astrophyllit (4) vorkommenden *Arfvedsonit* von El Paso County, Colorado :

SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	Na_2O Li_2O
49,83	1,48	0,75	Spur	14,87	18,86	1,75	8,33

K_2O	MgO	X[1])	Summe	Spec. Gew.
1,44	0,41	0,20	97,87	3,433 bei 12°.

1) Glühverlust.

Diese Werthe ergeben die empirische Formel $Na_6\overset{II}{Fe}_6\overset{III}{Fe}_4Si_{18}O_{51}$. Das Mineral bildet sechsseitige Säulen mit einem Säulenwinkel von 124°30′; ein loser Krystall zerfiel unter leichtem Drucke zu Spaltungsprismen, an denen der Winkel zu 124°5′ gemessen wurde.

M. Websky (5) mafs an *Beryll*krystallen von Eidsvold, Norwegen, a : c = 1 : 0,49916435. Gut bestimmbare Formen sind ∞P, $0P$, $2P2$, P; zwischen ∞P und $2P2$ liegen aber eine grofse Anzahl zwölfseitiger Pyramiden, die zum Theil nur schlechte Reflexe liefern und auf sehr complicirte Ableitungszahlen hinweisen. Am besten bestimmbar ist $^{13}/_2 P\, ^{13}/_{11}$.

E. Bertrand (6) beschreibt *Leukophan*zwillinge und einfache Krystalle, welche Seine und Lang's (7) früheren Angaben, nach denen das Mineral hemiëdrisch-rhombische Formen besitzt, bestätigen.

H. Laspeyres (8) beobachtete an *Analcim*krystallen von den Kergueleninseln die Combination $\infty O \infty . 2O2 . ^3/_2 O$.

A. Streng (9) knüpft an *Chabasit*analysen, welche von

(1) Vgl. diesen JB. S. 1250. — (2) Zeitschr. Kryst. 1, 430; Jahrb. Min. 1877, 944. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1275. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1317. — (5) Min. Mitth. 1876, 117. — (6) Phil. Mag. [5] 3, 357. — (7) Vgl. JB. f. 1871, 1161. — (8) Zeitschr. Kryst. 1, 204; Jahrb. Min. 1877, 530. — (9) Aus Ber. d. Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkunde 16, 74 in Zeitschr. Kryst. 1, 519; Jahrb. Min. 1877, 725.

Burkhardt und Hammerschlag ausgeführt wurden, eine Discussion der chemischen und krystallographischen Verhältnisse dieser und verwandter Species an.

1. bis 6. *Chabasit* von Nidda. — 7. bis 10. *Chabasit* zwischen Altenbuseck und Daubringen. — 11. bis 13. *Chabasit* am Fuße der Platte bei Annerod. — 14. bis 19. *Phakolith* zwischen Annerod und Rödchen. — Sämmtliche Proben entstammen Basaltmandelsteinen der Umgegend von Gießen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O
1.	46,81	20,73	—	11,19	0,29	—
2.	46,82	21,19	—	10,68	0,17	—
3.	46,99	20,71	—	10,95	0,21	—
4.	47,40	20,64	—	10,99	0,20	—
5.	46,93	20,68	—	10,94	0,18	—
6.	46,85	20,81	—	11,11	0,21	—
7.	51,46	16,28	1,42	6,72	2,14	1,34
8.	51,35	16,52	1,51	6,81	2,29	1,52
9.	51,72	16,09	1,63	6,55	2,03	1,29
10.	51,51	16,31	1,25	6,93	2,75	1,45
11.	49,90	18,21	1,20	6,47	2,11	0,97
12.	50,10	18,48	1,24	7,25	1,99	0,73
13.	49,91	19,03	1,30	6,64	2,20	1,10
14.	47,37	19,51	0,15	10,35	0,48	0,74
15.	47,41	19,50	0,14	10,45	0,40	0,69
16.	47,30	19,42	0,15	10,40	0,40	0,59
17.	47,37	19,55	0,13	10,20	0,39	0,82
18.	47,48	19,61	0,14	10,56	0,42	0,61
19.	47,24	19,52	0,15	10,44	0,38	0,31.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Bestimmung des Verlustes an Wasser bei verschiedenen Temperaturen verwandt. Die gegebenen Zahlen sind Mittel aus vier bis sechs Bestimmungen. Sämmtliches Wasser, welches unter 300° verloren ging, wurde vom Mineral in feuchter Luft wieder aufgenommen.

	100°	200°	300°	X[1])	Y[2])
1. bis 6.	4,725	9,53	14,55	21,03	22,39
7. bis 10.	3,99	10,90	14,93	20,13	21,73
11. bis 13.	4,06	11,31	15,02	21,24	22,50
14. bis 19.	4,69	11,82	15,16	21,14	22,62.

[1]) Schwache Rothgluth. — [2]) Starke Rothgluth.

Im Mittel auf 100 berechnet ergaben die Analysen :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O[1])	H_2O[2])
1. bis 6.	46,35	20,52	—	10,83	0,21	—	14,35	7,74
7. bis 10.	50,75	16,06	1,43	6,63	2,27	1,38	14,71	6,75
11. bis 13.	48,98	18,19	1,22	6,64	2,06	0,92	14,72	7,82
14. bis 19.	46,82	19,29	0,14	10,29	0,14	0,70	14,98	7,38.

1) Bis 300°. — 2) Ueber 300°.

Selbst für so ähnliche und nahe Vorkommnisse ergeben sich demnach bedeutende Schwankungen in der Zusammensetzung, für Kieselsäure 4,4 Proc. — Aufser *Phakolith*, *Herschelit* und *Seebachit* werden noch *Gmelinit* und *Levyn* dem Chabasit beigerechnet, ersterer indem die an demselben vorherrschende Pyramide als $\pm {}^2/_3$ R gedeutet wird, letzterer indem das Grundrhomboëder $= {}^3/_4$R gesetzt wird. Es sind dann am Chabasit und den mit ihm vereinten Species überhaupt folgende Formen bekannt : $+$ R, $- {}^1/_2$ R, $\pm {}^2/_3$ R, $+ {}^3/_4$ R, $- {}^3/_2$R, $-$2 R, $- {}^9/_4$ R, ${}^2/_3$ P 2, ${}^1/_4$R 3, ∞R, ∞P 2, 0 R. R wurde in Uebereinstimmung mit älteren Messungen zu 85°14′ bestimmt. Die meisten Analysen führen zu Al_2 : (Ca, K_2, Na_2) = 1 : 1, so dafs mit steigendem Calciumgehalt der der Alkalien abnimmt. Das Verhältnifs Al_2 : Si schwankt zwischen 1 : 3,1 bis 1 : 5,2 und in den meisten Fällen steigt mit dem Siliciumgehalt auch der an Wasser, so dafs sich selbst nach Proben von einem und demselben Fundorte Formeln gewinnen lassen, wie $\overset{II}{R}Al_2Si_3O_{10} + 5\,H_2O$; $\overset{II}{R}Al_2Si_4O_{12} + 6\,H_2O$; $\overset{II}{R}Al_2Si_5O_{14} + 7\,H_2O$. Das Verhältnifs zwischen den ein- und zweiwerthigen Elementen ist von der Höhe des Gehalts an Silicium und Wasser vollkommen unabhängig, dagegen scheint das spec. Gew. im umgekehrten Verhältnisse zu derselben zu stehen. So wurde gefunden für :

	Al_2	:	Si	Spec. Gew.
Levyn von Island	1	:	3,1	2,21
Phakolith von Richmond	1	:	3,72	2,135
Chabasit von Nidda	1	:	3,85	2,133
Phakolith von Annerod	1	:	4,12	2,115
Chabasit aus dem Fassathale	1	:	4,3	2,112
„ von Oberstein	1	:	4,9	2,092
„ von Aussig	1	:	4,98	2,093.

Am einfachsten liefsen sich demnach die Chabasite als Mischungen der drei als isomorph anzunehmenden Silicate $Al_2Si_3O_9$, $CaSiO_3$, H_2SiO_3 mit wechselndem Gehalt am letztgenannten auffassen. — Hinsichtlich der Federstreifung der Rhomboëder kommt Streng, da sich für ein oscillirend combinirtes Skalenoëder (man hatte $^{13}/_{16}R\,^{5}/_{4}$ angegeben) keine constanten Kantenwinkel nachweisen liefsen, zu der Annahme, dafs Störungen im Aufbau der Krystalle vorliegen. Benachbarte Theilchen weichen ihrer Lage nach von einander ab, indem die einen dem Hauptkrystall entsprechend orientirt sind, die andern von einem Zwillingsindividuum beeinflufst werden, von dem als Beweis seiner Existenz fast ausnahmslos eine Ecke aus der gestreiften Fläche herausragt. Aehnlich wird auch die optische Anomalie, dafs gewisse Chabasite in Platten senkrecht zur Hauptaxe optisch-zweiaxig sind, erklärt.

Daubrée (1) beschreibt weitere (2) *Zeolith*bildungen neueren Datums. Die Belegstücke wurden vor längerer Zeit von Deshayes in der Umgegend von Oran, Algerien, gesammelt, ohne dafs sich die specielle Mineralquelle, an denen die betreffende Gegend sehr reich ist, nachträglich mit Bestimmtheit hätte eruiren lassen. Es sind Betonbruchstücke, durch Kalk verkittet, in deren Hohlräumen neben Kalkspathkrystallen *Chabasit* und *Phillipsit* in bis über millimetergrofsen Krystallen auftritt. Ersterer ist an die Nachbarschaft kleiner eingeschlossener Holzfragmente gebunden, ein Vorkommen, welches an den Mesotyp, der fossiles Holz aus der Auvergne imprägnirt, erinnert. Oran's Mineralquellen würden demnach hinsichtlich der Neubildung von Zeolithen Analogien darbieten zu den Quellen von Plombières, Luxeuil und Bourbonne-les-Bains.

A. Liversidge (3) fand in einem fleischfarbenen Mineral, das schmale Gänge im Schiefer von Bathurst Roard in der Nähe des Cox River, Neusüdwales, bildet :

(1) Compt. rend. 84, 157; Zeitschr. Kryst. 1, 221. — (2) Vgl. JB. f. 1875, 1225; f. 1876, 1245. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 76.

SiO_2	Al_2O_3[1])	CaO	MgO	H_2O
53,27	22,83	11,00	0,48	12,65.

[1]) Etwas eisenhaltig.

Hiernach würde das fragliche Mineral dem *Laumontit* nahestehen.

A. Brezina (1) beschreibt grofse (bis 4 zu 2 zu 1 cm) *Leonhardit*krystalle der Combination $\infty P . 0P$ aus der Baumgartkarklamm, Floitenthal. A. Smita (2) analysirte dieselben und fand für geglühte Substanz die Werthe unter A, der Formel $CaAl_2Si_4O_{12}$ (B) entsprechend, für Substanz, welche bis zur Constanz des Gewichtes über Schwefelsäure aufbewahrt war, die Werthe unter C, welche zur Formel $H_6CaAl_2Si_4O_{15}$ (D) führen :

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	H_2O	Summe
A (gef.)	60,15	25,91	14,19	—	100,25
B (ber.)	60,18	25,78	14,04	—	100
C (gef.)	52,92	22,44	12,23	12,38	99,97
D (ber.)	53,00	22,70	12,37	11,93	100.

Spec. Gewicht der lufttrockenen Krystalle = 2,374.

Versuche, welche über Wasseraufnahme und -abgabe des Leonhardits angestellt wurden, verglichen mit den Resultaten ähnlicher mit *Laumontit* ausgeführten, zeigen, dafs Laumontit $H_4CaAl_2Si_4O_{14}$ + 2 aq. ist. Von den zwei Molekülen Krystallwasser entweicht eines langsam in trockener Luft, rasch bei 100°, das zweite bei 300°. Der Rest des Wassers ($2 H_2O$) ist als sogenanntes Constitutionswasser zu betrachten und entweicht erst in der Glühhitze. Leonhardit ist ein Laumontit, der etwa die Hälfte des ersten Moleküls Krystallwasser verloren hat, der also noch etwas mehr Wasser enthält als der Formel $H_6CaAl_2Si_4O_{15}$ = $H_4CaAl_2Si_4O_{14}$ + aq. entspricht, nach welcher er aber nachlängerem Liegen in trockener Luft oder auf 100° erwärmt zusammengesetzt ist.

(1) Min. Mitth. 1877, 98; Jahrb. Min. 1877, 644. — (2) Min. Mitth. 1877, 268; Zeitschr. Kryst. 2, 314; Jahrb. Min. 1878, 81.

Hoddle (1) analysirte einen *Desmin* von der Insel Bordöe, Faröer, der in der Combination $\infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . 0P$ krystallisirt:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
58,79	14,61	0,47	9,53	0,23	0,32	17,30	101,25.

A. Winther und W. Will (2) fanden in dem *Harmotom* aus einem Basalte der Gieſsener Gegend:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	BaO	CaO	X[1])	Y[2])	Summe
48,68	16,61	0,43	15,78	1,58	4,03	13,09	100 [3]).

[1]) Alkalien, aus der Differenz bestimmt. — [2]) Glühverlust. — [3]) Die Summirung ergiebt 100,20 (F. N.).

G. Seligmann (3) stellt die am *Natrolith* bekannten Formen zusammen und corrigirt nach Messungen, die Er, G. vom Rath und V. v. Zepharovich an Krystallen von Salesl, Böhmen, ausführten, die krystallographischen Elemente zu:

$$a : b : c = 0{,}97897 : 1 : 0{,}35215;\ \infty P = 91^{0}12'.$$

Derselbe (4) beschreibt *Gismondin*krystalle von Salesl, Böhmen. Dieselben sind 3 bis 4 mm groſs und stellen anscheinend rhombische Pyramiden, mit $m\breve{P}m$ combinirt dar. Messungen ergaben auch hier, wie Streng (5) am Gismondin von Gieſsen beobachtete, Schwankungen krystallographisch gleichwerthiger Winkel. So maſs eine brachydiagonale Polkante 56°37′, die andere 57°20′, eine Mittelkante 88°14′, die andere 87°48′. A. Schrauf (6) erweitert diese Mittheilungen über Salesler Gismondin durch weitere Messungen, aus denen Er ein rhombisches System mit a:b:c = 0,99246:1:0,94897 ableitet und die gewöhnlichen den quadratischen ähnlichen Formen durch Zwillingsbildungen erklärt, deren Deutung durch die eigenthümlichen Winkelverhältnisse des Gismondins erschwert werden. Hinsichtlich der paragenetischen Verhältnisse beobachtete Er Analcim als ältesten Körper; ihm folgt Natrolith; Gismondin ist der jüngste.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **1**, 219; Jahrb. Min. 1877, 530. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 103. — (3) Zeitschr. Kryst. **1**, 338. — (4) Zeitschr. Kryst. **1**, 336. — (5) In der JB. f. 1874, 1265 citirten Arbeit. — (6) Zeitschr. Kryst. **1**, 596; Jahrb. Min. 1877, 944.

H. Laspeyres (1) beschreibt eine Zwillingsgruppe des zu Zinnstein umgewandelten *Orthoklases* von Cornwall. Sie ist ein Durchkreuzungszwilling nach ∞P, dessen beide Hälften Carlsbader Zwillinge sind. Zudem bildet die eine dieser Hälften nach unten hin wiederum einen Durchkreuzungszwilling, so zwar, dafs ein oberer rechter Carlsbader Zwilling an einen unteren linken und umgekehrt stöfst. Die Symmetrieebene dieser vier Individuen liegt senkrecht zur Verticalaxe. In einer späteren Publication beschreibt Laspeyres (2) ferner Durchkreuzungen entgegengesetzter Carlsbader Zwillinge nach $^5/_4$P$^5/_4$, P und 5P∞, ebenfalls an dem zu Zinnstein umgewandelten Cornwaller Orthoklas. — Nach G. König (3) ist die färbende Substanz des *Amazonensteins* von Pikes Peak, Colorado, organisch-saures Eisen, capillare Hohlräume des Minerals erfüllend.

J. Strüver (4) mafs drei Krystalle des *Sanidins* von Latium (5) und verglich die krystallographischen Constanten mit denen der Sanidine vom Vesuv und von Laach :

		a	:	b	:	c	Axenschiefe		
Latium 1.	=	0,6577	:	1	:	0,5522	64°2,5′	nach	Strüver,
„ 2.	=	0,6585	:	1	:	0,5541	63°47′	„	„
„ 3a.	=	0,6535	:	1	:	0,5521	64°12,5(6)	„	„
„ b.	=	0,6538	:	1	:	0,5521	64°8$^3/_4$′(6)	„	„
„ Mittel	=	0,6562	:	1	:	0,5522	63°57′	„	„
Vesuv	=	0,6538	:	1	:	0,5526	64°7,5′	„	„
„	=	0,65184	:	1	:	0,55278	64°0′32″	„	vom Rath,
„	=	0,65401	:	1	:	0,55168	63°55′55″	„	Kokscharow,
Laach	=	0,64925	:	1	:	0,5517	63°51′	„	Strüver,
„	=	0,64854	:	1	:	0,55070	63°58′38″	„	vom Rath.

Messungen und Vergleichungen zeigen die Variabilität der Axenelemente des Sanidins, welche besonders den Axenwinkel und das Verhältnifs a : b, weniger b : c beeinflufst. Diese Werth-

(1) Zeitschr. Kryst. **1**, 204; Jahrb. Min. 1877, 529. — (2) Zeitschr. Kryst. **1**, 344; Jahrb. Min. 1877, 733. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 202. — (4) Zeitschr. Kryst **1**, 243. — (5) Vgl. diesen JB. S. 1252. — (6) Je nachdem *alle* gemessenen Winkel berücksichtigt werden (a), oder der besonders abweichende Winkel + 2P∞ : + $^4/_3$P∞ eliminirt wird.

schwankungen sind für einen und denselben Fundort (Latium) gröfser, als die Intervalle für die Sanidine verschiedener Fundorte, so dafs sich keine besonderen localen Varietäten aufstellen lassen. Im Albaner Gebirge ist der Sanidin selbst als accessorischer Bestandtheil der Auswürflinge selten, als vorwiegender wurde er nur einmal beobachtet. Häufiger ist er in losen Lavenblöcken, ferner kommt er, doch selten, in grofsen Krystallen und Spaltungsstücken in Tuffen und Schlackenfragmenten vor.

H. Förstner (1) beschreibt *Natronorthoklas* von der Insel Pantellaria. Die eine Varietät (Nr. 1) kommt porphyrartig in Glaslaven eingewachsen am Krater Cuddia Mida vor, durch Dämpfe ausgeätzt und deshalb äufserlich oft angefressen, in vielen Exemplaren und in Spaltungsstücken aber auch mit spiegelnden Flächen. Die durch ∞P∞ tafelförmigen Krystalle zeigen aufserdem ∞P, 2P∞, 2P∞, +P und bisweilen, aber ganz untergeordnet, 0P, Zwillinge nach 0P, nach dem Carlsbader, selten auch nach dem Bavenoer Gesetz. Messungen ergaben a:b:c = 0,6358:1:0,5468, Axenwinkel = 63°38′. Die optische Untersuchung ergab negative Doppelbrechung (wie Orthoklas); die erste Mittellinie bildet mit 0P einen Winkel für Gelb = 8°31′, für Grün = 8°37′. Im Gegensatz zu Orthoklas ändert sich der Winkel der optischen Axen bei Erhitzung bis 120° ganz unmerklich und selbst bei höherer Temperatur nur unbedeutend. — Die zweite Varietät (Nr. 2) findet sich ausgewittert aus andesitischen und glasigen Gesteinen, denen sie porphyrisch eingewachsen ist, am Monte Gibele in bald säulenförmigen, bald tafelförmigen Krystallen, welche bei den optischen Untersuchungen interponirte Lamellen eines zweiten Feldspaths (vermuthlich Labrador) zeigen. Auf 0P entsteht hierdurch eine feine Streifung. Aufserdem sind kleine Mengen Brauneisen und Glasmasse, oft negative Krystalle bildend, eingeschlossen. Die krystallographischen Elemente dieser Varietät sind a:b:c = 0,6246:1:0,5498, Axenwinkel 63°17′. Nr. 2 a ist die directe

(1) Zeitschr. Kryst. **1**, 547; Jahrb. Min. 1877, 942.

Analyse, 2 b die Zusammensetzung eines normalen Labradors, 2 c die des Natronorthoklases nach Abzug von 23,09 Proc. Labrador. Die Analyse führt zu 4 Ab + 1 Or, die von Nr. 1 zu 2,3 Ab + 1 Or. Eine Tabelle stellt die krystallographischen und optischen Constanten eines reinen Kaliorthoklases, die einiger Mittelspecies und die des Albits zusammen, um den allmählichen Uebergang zu zeigen. Der von F. Sandberger (1) als Natronorthoklas beschriebene Feldspath von Lochwald in Baden stellte sich bei der optischen Untersuchung als ein perthitartiges Gemenge von Orthoklas und Albit heraus.

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Summe
1.	66,63	0,72	19,76	0,38	0,30	7,81	4,86	99,96
2a.	63,41	3,27	20,32	2,76	0,30	7,42	2,53	100,01
b.	53,6	—	29,8	12,1	—	4,5	—	100
c.	69,503	—	18,370	—	—	8,689	3,435	99,997.

Spec. Gew. 1. = 2,55; 2. = 2,61.

Nach F. A. Genth (2) sind Lea's *Lennilit* und *Delawarit* mit Orthoklas identisch, dessen *Cassinit* aber durch einen Gehalt an Baryum ausgezeichnet. Die Analyse führt zu dem Verhältniſs : $(\overset{I}{R}_2, \overset{II}{R}) : Al_2 : Si = 1 : 1 : 5,4$.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	BaO	SrO	Na_2O	K_2O	X[1])
62,60	19,97	0,12	0,02	0,19	3,71	Spur	4,43	9,00	0,19.

[1]) Glühverlust.

Summe = 100,23. — Spec. Gew. = 2,692.

A. Descloizeaux (3) untersuchte einen der Spaltung nach dem Labrador nahestehenden, doch von diesem optisch verschiedenen Feldspath unbekannten Fundorts, der sich nach einer von F. Pisani ausgeführten Analyse als *plagioklastischer Barytfeldspath* mit dem Verhältniſs $(\overset{I}{R}_2, \overset{II}{R}) : Al_2 : Si = 1 : 1 : 4$ ergab :

(1) In der JB. f. 1861, 1090 citirten Arbeit. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 498. — (3) Min. Mitth. 1877, 99; Zeitschr. Kryst. 2, 517; Jahrb. Min. 1877, 508.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	BaO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	X[1])	Summe
55,10	23,20	0,45	7,30	1,83	0,56	7,45	0,83	3,72	100,44.

[1]) Glühverlust.

Spec. Gew. = 2,835.

P. Hautefeuille (1) stellte künstlich krystallisirten *Albit* dar. Thonerde und Kieselsäure wurden mit einer Lösung von Natriumwolframiat drei Monate lang auf einer Temperatur von 900 bis 1000° erhalten und der Ueberschufs an Wolframiat durch Kochen mit Wasser und Schmelzen mit Kaliumdisulfat entfernt. Das Resultat waren Krystalle der Combination $\infty \breve{P} \infty . 0P . \infty' P . \infty P'$, meist Zwillinge, darunter solche nach dem gewöhnlichen Albitgesetz (Zwillingsebene das Brachypinakoïd). Alle gemessenen Winkel stimmen nahe mit denen des natürlichen Albits überein und die Analyse ergab die Werthe A, während die unter B aufgeführten Zahlen die aus der Formel berechneten sind :

	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	X[1])	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	68,65	19,64	11,10	0,61	100	2,61 bei 15°
B (ber.)	68,57	19,62	11,81	—	100	2,59 bis 2,66[2]).

[1]) Verlust. — [2]) Spec. Gew. des natürlichen Albits.

Hautefeuille (2) publicirt später vollkommen analog angestellte Versuche, welche künstlichen *Orthoklas* liefern. Auch hier stimmen die Krystalle morphologisch und optisch vollkommen mit denen des natürlichen überein, namentlich diejenigen, welche bei einer sehr hohen Temperatur (über 1000°) sich bildeten. Sie zeigen $\infty P . P\infty . 0P$, während die bei etwa 900° entstandenen in der Richtung der Hauptaxe verlängert sind und aufser den genannten Flächen auch die am Orthoklas unbekannten der Form $+4P$ besitzen. Wird Kieselsäure und Kaliumwolframiat im Ueberschufs angewandt, so entsteht neben Orthoklas Tridymit und Albit, die aber bei richtig gewähltem Verhältnifs verschwinden. Der kleine Gehalt an Natron, den die Analyse ergiebt, ist, wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, nicht auf mechanisch beigemengten Albit zu beziehen.

(1) Compt. rend. 84, 1301; Zeitschr. Kryst. 2, 106. — (2) Compt. rend. 85, 952; Zeitschr. Kryst. 2, 518.

A. Werthe der Analyse. — B. Werthe der Formel.

	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	X[1])	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	64,77	18,69	15,07	0,73	0,74	100	2,55 bei 16°
B (ber.)	64,62	18,49	16,89	—	—	100	2,50 bis 2,59[2])

[1]) Verlust. — [2]) Spec. Gew. des natürlichen Orthoklas.

Daubrée (1) giebt in Seinem Referate über Hautefeuille's Arbeiten eine Uebersicht über die Experimente und Processe, welche bisher Feldspathe oder feldspathähnliche Körper geliefert haben.

A. Smita (2) analysirte einen wasserhellen *Oligoklas* (A) aus einem grobkörnigen Gemenge von Orthoklas, Oligoklas und Muscovit von Soboth, Steiermark. Einem Gehalte von 85 Proc. Albit und 15 Proc. Anorthit entsprechen die Werthe unter B.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	64,75	22,25	2,67	0,37	10,17	100,21	2,62
B (ber.)	64,74	22,21	3,01	—	10,04	100	—

A. Koch (3) fand in einem *Andesin* aus den Hohlräumen des Quarzglimmerandesits vom Csicsóberge, Siebenbürgen :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	X[1])	Summe
61,62[2])	25,47	5,72	6,31[3])	0,88	100.

[1]) Glühverlust. — [2]) Wegen beigemengten Quarzes etwas zu hoch. — [3]) Aus der Differenz bestimmt.

A. R. Leeds (4) analysirte *Feldspathe* aus Gesteinen (5) der Adirondacksberge, New-York.

1. und 2. entstammen sogenannten Noriten (vgl. unter „Geologie"), 3. einem rothen granitischen Gesteine.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	54,47	26,45	1,297	0,665	10,80	0,69	0,92	4,87	0,53	100,192
2.	54,62	26,50	0,757	0,565	9,88	0,74	1,23	4,50	0,91	99,702
3.	76,18	12,41	2,97	—	0,11	0,22	5,19	3,23	—	100,31.

Spec. Gew. 1. = 2,72; 2. = 2,70; TiO_2 ist vorhanden, wurde jedoch nicht quantitativ bestimmt.

(1) Compt. rend. 85, 1043. — (2) Min. Mitth. 1877, 265; Zeitschr. Kryst. 2, 312. — (3) Min. Mitth. 1877, 327; Zeitschr. Kryst. 2, 630. — (4) Am. Chemist 7, 328; Zeitschr. Kryst. 2, 642. — (5) Vgl. diesen JB. unter „Geologie".

Nr. 1 läfst sich als 3 An + 1 Ab, Nr. 2 als 2 An + 1 Ab deuten, doch verwahrt sich Leeds ausdrücklich gegen eine allgemeine Gültigkeit der Tschermak'schen Feldspaththeorie. — Sonstige Feldspathanalysen vgl. oben (1) und unter „Geologie".

Nach J. Strüver (2) findet sich der *Anorthit*, wenn auch selten, in den Auswürflingen Latiums (3). Messungen der beobachteten Formen : $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, $0P$, $\pm \infty P$, $\pm \infty \breve{P} 3$, $\pm 2 \bar{P} \infty$, $+ {}^2/_3 \bar{P} \infty$, $\pm 2 \breve{P} \infty$, $\pm 6 \breve{P} \infty$, $,'P',$, $2 P_{,,}$ $4,'\breve{P},2$ ergaben genügende Uebereinstimmung mit den Anorthiten der Somma.

E. Guignet (4) fand in einem *Kaolin* von Caçapava, Provinz São Paulo, Brasilien, 42,5 Proc. SiO_2, 44 Proc. Al_2O_3, 13,2 Proc. H_2O, neben Spuren von Fe_2O_3, CaO und MgO. Beim Erhitzen schwärzt sich das Mineral etwas unter Entwickelung von Ammoniak. Die mikroskopische Untersuchung ergab einen Gehalt an Infusorien.

J. Gamper (5) analysirte *Halloysit* (Nr. 1) und *Allophan* (Nr. 2) von Steinbrück, Böhmen :

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	X [1])	Summe
1 =	40,7	38,4	0,6	1,5	18,0	99,2
2 =	24,2	29,1	3,1	Spur	42,9	99,3.

1) Glühverlust.

A. Schrauf (6) beobachtete im Wenzelschachte bei Mugrau, Böhmen, Lagen von *Chloropal*, in linsenförmigen Knollen mit Graphit wechselnd. Die Analysen ergaben ein dem *Nontronit* nahe stehendes Mineral, nach der Formel $Ca_2Mg_2Al_2Fe_{14}Si_{28}O_{84} + 40 H_2O = \overset{II}{R}(\overset{VI}{R}_2)_2Si_7O_{21} + 10 H_2O$ zusammengesetzt. Unter dem Mikroskope besteht der Nontronit aus unregelmäfsig conturirten, halbdurchsichtigen, schwach doppelbrechenden Blättchen.

(1) Vgl. diesen JB. S. 1250. — (2) Zeitschr. Kryst. 2, 241. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1252. — (4) Compt. rend. 84, 1326. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 396. — (6) Jahrb. Min. 1877, 255; Zeitschr. Kryst. 2, 526; vgl. hierzu die von A. Kenngott geäufserten Bedenken gegen die Identificirung des Minerals mit Nontronit in Jahrb. Min. 1878, 180.

Der Wassergehalt ist je nach dem Grade der Austrocknung sehr verschieden. Während sich die in den Analysen gegebenen Zahlen auf gut lufttrockenes Material beziehen, ergab über Schwefelsäure getrocknetes Pulver 13,59 Proc., feuchter Luft exponirtes 22,02 Proc.

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	H_2O	Summe
43,98[1])	27,50	4,16	2,97	1,77	19,62	100
42,93	28,91	3,19	.3,35	2,84	18,32	99,54.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

Außerdem Spur von Alkalien.

J. H. Collins (1) identificirt ein grünes thonähnliches Mineral von Smallacombe bei Bovey Tracey, Devonshire, mit *Gramenit* (2), den Er sammt verwandten Mineralien (Pinguit, Nontronit, Chloropal, Bol) auf die Formel $H_6(Fe, Al)_2Si_3O_{12} + 2 H_2O$ bezieht.

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	X[1])	H_2O[2])	H_2O[3]).	Y[4])	Summe
39,70	21,94	10,92	0,14	1,89	11,58	7,22	6,61	100.

[1]) Alkalien und Verlust. — [2]) Ueber Schwefelsäure. — [3]) Bei 150°. — [4]) Glühverlust.

A. v. Lasaulx (3) veröffentlicht eine weitere Analyse Seines *Aërinits* (4), nebst einer solchen von Damour schon früher ausgeführten und Bemerkungen Descloizeaux's. Aus Allem geht hervor, dafs das betreffende Material nicht homogen, ja vielleicht ein künstlich gefärbtes ist.

1. Lasaulx' Analyse. — 2. Damour's Analyse. — A. löslicher Antheil; B. unlöslich; C. Gesammtwerthe.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	H_2O	TiO_2	Summe
1.	45,36	10,22	13,67[1])	nicht	bestimmt		8,23	—	—
2 A.	12,88	8,22	7,43	6,55	2,31	0,30	12,74	—	50,43
B.	31,57	3,58	5,27	3,61	3,55	1,01	—	0,41	49,00
C.	44,45	11,80	12,70	10,16	5,86	1,31	12,74	0,41	99,43.

Spuren von V und P.

[1]) Im Text steht : Fe_2O_3.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 219. — (2) Vgl. JB. f. 1857, 671. — (3) Jahrb. Min. 1877, 59. — (4) Vgl. JB. f. 1876, 1249 u. 1250.

Nach A. Liversidge (1) haben zahlreiche Analysen des zuerst von Ihm (2) untersuchten, von Dana benannten *Garnierits* eine so constante Zusammensetzung ergeben, dafs Typke's (3) Zweifel an der Güte der Species grundlos seien.

E. Bertrand (4) konnte an neuen Funden Seines *Friedelits* (5) die Formen R . 0R . ∞R bestimmen und das Axenverhältnifs a : c = 1 : 0,5624 messen und berechnen.

Silicate mit Titanaten und Vanadinaten.

W. J. Lewis (6) mafs an einem Tiroler *Sphen* die Form — $^{10}/_{3}$ P. — J. Strüver (7) beobachtete an den *Titanit*krystallen aus den Albaner Auswürflingen (8) die Flächen P∞, 0P, $^{2}/_{3}$P2. —2P2, P∞. Die Messungen ergaben keine wesentlichen Abweichungen.

A. Knop (9) analysirte den *Schorlomit* von Magnet Cove, Arkansas. Ueber die Methode der Titansäurebestimmung siehe unter Melanit (10). Er ist geneigt, nur die derben, vielleicht amorphen, Partien für Schorlomit zu halten, die krystallisirten dagegen für Melanit. Zu diesem Minerale oder zu Pyroxen (11) gehört Alles, was vom Kaiserstuhle als Schorlomit (12) beschrieben worden ist. Der amerikanische Schorlomit enthielt :

SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3 FeO	CaO	MgO	Summe
26,10	20,52	21,95	29,35	1,47	99,39.

H. E. Roscoe (13) liefert zwei von denen Genth's (14) bedeutend abweichende Analysen (A. und B.) des *Roscoeliths*,

(1) Chem. News **36**, 9. — (2) Vgl. JB. f. 1874, 1260. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 1243. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **1**, 86. — (5) Vgl. JB. f. 1876, 1244. — (6) Phil. Mag. [5] **3**, 455. — (7) Zeitschr. Kryst. **1**, 250. — (8) Vgl. diesen JB. S. 1252. — (9) Zeitschr. Kryst. **1**, 58. — (10) Vgl. diesen JB. S. 1311. — (11) Vgl. diesen JB. S. 1312. — (12) Vgl. JB. f. 1864, 853. — (13) Lond. R. Soc. Proc. **25**, 109; Zeitschr. Kryst. **1**, 91. — (14) Vgl. JB. f. 1876, 1250.

den Er auf die Formel $4\,AlVO_4 + K_4Si_9O_{12} + H_2O$ (C.), in der etwas Al durch Fe und Mn und etwas K_2 durch Na_2, Mg und Ca ersetzt ist, bezieht.

	SiO_2	V_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
A.	41,25	28,85	14,84	1,04	1,45	0,61	1,96	8,25	0,72
B.	n. best.	28,36	13,94	1,23	0,85	0,62	2,06	8,87	0,92
C.	41,18	27,63	15,59	—	—	—	—	14,24	—

	H_2O	H_2O [1]	Summe	Spec. Gew.
A.	0,94	2,12	101,58	2,902
B.	1,22	2,42	—	—
C.	1,36	—	100	—

[1]) Hygroskopisch.

Titanate; Titanate mit Niobaten; Tantalate; Niobate; Antimoniate.

N. v. Kokscharow (1) schlägt zur Lösung des Widerspruchs zwischen der tesseralen Natur des *Perowskits* und seiner Eigenschaft, das Licht doppelt zu brechen, eine Erklärung vor „*welche auf den ersten Blick etwas gewagt zu sein scheint*". Er deutet nämlich die Krystalle rhombisch mit $\infty P = 90^0 0'$ oder doch nur um 2 bis 3' verschieden; dann wird namentlich $\infty O \infty$ in ein ebenes und glänzendes $0P$, und vertical gestreifte $\infty \bar{P} \infty$ und $\infty \breve{P} \infty$ zerfallen. Die verschiedenen Streifungen (bald einfach, bald gebrochen, bald gekreuzt, bald zickzackförmig) erklären sich dann durch Zwillingsbildungen, besonders häufig nach $\dot{P}\infty$ verwachsen und durch fortgesetzte Zwillingsbildungen, theils nach $\breve{P}\infty$, theils nach $\bar{P}\infty$. — Ueber den Perowskit als Gemengtheil des Nephelinpikrits vgl. unter „Geologie"; über den Kaiserstuhler Perowskit *(Dysanalyt)* handelt Knop in einer der folgenden Arbeiten.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 24, 300; Zeitschr. Kryst. 2, 502; Jahrb. Min. 1878, 88.

J. L. Smith (1) untersuchte *Niobmineralien* aus Nordamerika und stellte mehrere neue Species auf. Anstatt des Wortes Niobium gebraucht Er aus Gründen der Priorität Columbium.

1. *Columbit* aus Mitchel County und Burnsville in Yancey County, beide zu Nordcarolina gehörig; findet sich theils in derben Stücken (a) von 5 bis 100 g Gewicht, theils in verzerrten und zerquetschten Krystallen (b) in Gesteinen, welche mit dem Muttergesteine des unter Nr. 3 ewähnten Samarskits übereinstimmen und wurde wiederholt als Tantalit bestimmt; doch ist der Gehalt an Tantalsäure sehr gering und wurde von Smith um so mehr zu Niobsäure hinzugerechnet, als nach Ihm die betreffenden Trennungsmethoden unzuverlässig sind. — 2. *Columbit* von El Paso County, Colorado, in Amazonenstein theils in Krystallen (bis 1,5 g schwer), theils in länglichen Flecken eingewachsen. — 3. *Samarskit* von Wiseman's Grube, Greesy Creek Township, Mitchel County, am North Toe Flusse, Nordcarolina. Von dem sehr seltenen Mineral sind allmählich gegen 400 kg durch sorgfältiges Sammeln aufgehäuft worden. Es kommt im Feldspathe eines sehr grobkörnigen Granits vor und zwar nur im zersetzten, nicht im frischen Gesteine. Bei genauerer Untersuchung stellten sich die dunkeln Massen als Gemenge mehrerer Mineralien (siehe die folgenden Nummern) dar, unter denen nur das ganz obsidianähnliche von einer Härte = 5,5 bis 6 (näher an 6) wirklich Samarskit ist. Es ist dasselbe Mineral, auf welches sich Dana's (2) krystallographische Untersuchungen beziehen. Smith publicirt aufser Seiner eigenen Analyse (a) auch eine von O. D. Allen (b) ausgeführte, sowie die von uns schon reproducirte (3) des Fräuleins Swallow. — 4. *Euxenit*, mit dem vorigen eng verwachsen, doch heller braun, im Strich aschgrau gefärbt. Krystalle wurden nicht beobachtet. — 5. *Hatchettolith*, ein neues, in Combinationen von O . ∞O∞ . 3O3 krystallisirendes Mineral von gelbbrauner Farbe mit graulichem Schimmer, nach dem Erhitzen grünlich gelb. Härte = 5. Es ist das von Dana (4) für Pyrochlor gehaltene Mineral. — 6. *Rogersit* überzieht, offenbar als Zersetzungsproduct, in weifsen traubigen Krusten den Euxenit, seltener den Samarskit; Härte = 3,5. — 7. *Fergusonit* aus dem Feldspathe eines Granits von Rockport, den zwei Gänge von „Trapp" durchsetzen; Härte = 6, derb.

(1) Sill. Am. J. [3] **13**, 359; Ann. chim. phys. [5] **12**, 255; Zeitschr. Kryst. **1**, 499; Jahrb. Min. 1877, 728. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 1259. — (3) A. a. O. — (4) A. a. O.

	Nb_2O_5	WO_3 SnO_2	FeO	X[1])	MnO	YO	CeO	CaO	Y[2])	Sp. Gew.
1a.	80,82	1,02	8,78	—	3,60	—	—	—	—	5,562
b.	80,06	1,21	14,14	—	5,21	—	—	—	—	5,485
2.	79,61	—	14,14	—	4,61	—	—	—	0,50	5,15
3a.	55,13	0,81	11,74	10,96	1,58	14,49	4,24[3])	—	0,72	5,72
b.	55,80[4])	0,08	10,90	12,46	0,75	14,45	4,25	0,55	1,12	—
4.	54,12	0,21	0,81	9,53	0,08	24,10		5,58	5,70	4,598 bis 4,642
5a.	66,01	0,75	2,08	15,20	—	2,00		7,72	5,16	4,785 bis 4,851
b.	67,86	0,60	2,51	15,63	—	0,86		7,09	4,42	
c.	67,25	0,91	2,12	16,01	—	0,64		7,11	5,02	
6a.	18,10	—	—	—	—	60,12[5])		—	17,41	3,318
b.	20,21	—	—	—	—	n. best.		—	16,34	
7.	48,75	—	0,25		—	46,01	4,28	—	1,65	5,681.

[1]) Uranoxyde. — [2]) Glühverlust. — [3]) Möglicherweise noch andere Oxyde. — [4]) Allen giebt vielmehr 37,20 Proc. Nb_2O_5 und 18,60 Ta_2O_5 an; addirt wurde — unter Hinweis auf Smith's Bemerkung zu Nr. 1 — um die Analysen vergleichbar zu machen (F. N.). — [5]) Inclusive anderer Basen.

Außerdem in 1a : Spur von CuO; in 3a : Spur von MgO; in 5a : Spur von Pb; in 5a : 0,50 Proc., in 5b : 1,21 Proc. K_2O, das in 5c auch gefunden aber nicht bestimmt wurde.

Summen : 1a = 99,17; 1b = 100,62; 2 = 98,86; 3a = 99,12; 3b = 100,36; 4 = 99,58; 5a = 99,42; 5b = 100,18; 5c = 99,06; 6a und 6b unvollständige Analysen; 7 = 100,89.

O. D. Allen (1) publicirt ebenfalls eine Analyse des *Hatchettolith's* (a.) und außer der von Smith reproducirten noch eine zweite des *Samarskits* (b.). Tantal und Niobsäure wurden hierbei nach einer im Texte näher besprochenen, von Marignac herrührenden Methode getrennt, Uran als UO_3 angenommen und für die Berechnung UO_2 als zweiwerthiges Basisradical eingeführt. Dann ergiebt sich für den Samarskit die Formel $\overset{II}{R}_2\overset{V}{R}_2O_7 + \overset{II}{R}_3\overset{V}{R}_2O_8$.

(1) Sill. Am. J. [3] 14, 128; Zeitschr. Kryst. 2, 502.

	Ta_2O_5	Nb_2O_5	TiO_2	SnO_2	WO_3	UO_2	CaO	YO	X[1])	FeO
a.	29,83	34,24	1,61	0,30		15,50	8,87	—	—	2,19
	29,60	35,94		n. best.		n. best.	8,89	—	—	2,33
b.	17,79	37,81	—	n. best.	—	12,63	n. best.	14,52	4,10	10,60

	MnO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Pb	Summe	Spec. Gew.
a.	—	0,15	Spur	1,87	4,49	Spur	98,55	4,76 bis 4,84
	0,80	—	—	—	n. best.	—	—	—

1) Ceroxyde; spectroskopische Prüfungen ergaben vorwaltend Didym, wenig Cer; andere Elemente der Gruppe konnten nicht nachgewiesen werden.

Auch C. Rammelsberg (1) analysirte *Niobmineralien* (2) und zwar *Aeschynit* von Miask (Nr. 1) und *Samarskit* vom Ural (Nr. 2 bis 4, woraus Nr. 5 das Mittel) und von Mitchell County (Nr. 6), welchen letzteren auch Swallow, Allen und Smith (3) analysirt haben :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Niobsäure :	32,51	54,16	56,53	55,50	55,34	41,07
Tantalsäure :	—	—	—	—	—	14,36
Kieselsäure :	—	—	—	—	—	0,56
Titansäure :	21,20	2,20	1,08	n. best.	1,08	—
Thorsäure :	17,55	—	—	—	—	—
Zinnsäure :	—	n. best.	0,26	0,18	0,22	0,16
Ceroxyd :						2,37
Lanthanoxyd :	19,41	3,38	4,92	4,68	4,33	—
Didymoxyd :						Spur
Yttererde :	3,10	12,14	12,03	9,68	8,80	6,19
Erbinerde :				4,08	3,82	10,80
Eisenoxyd :	3,71	13,49	n. best.	14,04	14,30	14,61
Manganoxyd :	—			1,08		
Uranoxyd :	—	18,08	n. best.	10,81	11,94	10,90
Kalk :	2,50	—	—	—	—	—
Summe :	99,98	—	—	—	99,83	100,93
Spec. Gew. :	5,168	—	—	—	5,672	5,839

(1) Ann. Phys. [2] 3, 658; Berl Acad. Ber. 1877, 656; Zeitschr. geol. Ges. 29, 815; Jahrb. Min. 1878, 529. — (2) Vgl. JB. f. 1872, 1128. — (3) Vgl. die vorhergehenden Arbeiten.

Für Aeschynit resultirt (Ce = 138, Y = 92) :

$$R : Nb : (Ti, Th) = 0{,}91 : 1 : 1{,}4.$$

Rundet man diefs Verhältnifs zu 1 : 1 : 1,5 = 2 : 2 : 3 ab, so ist Aeschynit, da R (Ce, Y, Fe) als sechswerthige Doppelatome auftreten :

$$R_2Nb_2(Ti, Th)_3O_{14} = R_2O_3, Nb_2O_5, 3 (Ti, Th)O_2.$$

Schreibt man dafür :

$$\left\{\begin{matrix} R_2Nb_2O_8 \\ 3 (Ti, Th)O_2 \end{matrix}\right\},$$

so *„deutet man dadurch die Isomorphie des Drittelniobats (z. B. als Fergusonit) mit den RO_2 an“* (wobei allerdings der Begriff der Isomorphie als ein sehr weiter angenommen wird; F. N.). Des Nähern ist in diesen Formeln Th : Ti = 1 : 4; Ca : Fe : (Ce, Y) = 1 : 1 : 3 und Y : Ce = 1 : 4. Nimmt man dagegen für das gefundene Verhältnifs Nb : (Ti, Th) = 1 : 1,4 anstatt 1 : 1,5 das etwas näher liegende 1 : 1,33, so resultirt die weniger einfache Formel :

$$\left\{\begin{matrix} 3\,R_2Nb_2O_8 \\ 8 (Ti, Th)O_2 \end{matrix}\right\}.$$

In den beiden untersuchten Samarskiten konnte *weder Zirkonium, noch Thorium nachgewiesen werden.* Es resultiren folgende Verhältnisse :

	R	:	Nb(Ta), U
im russischen :	1	:	1,48
im amerikanischen :	1	:	1,40.

Rammelsberg interpretirt in Folge dessen die Samarskite als isomorphe Mischungen von Halbniobaten, respective Halbtantalaten, der Form $2\,RO_3,\ 3\,Nb_2O_5 = R_2Nb_6O_{21}$ mit dem Uranat $2\,RO_3 + 5\,UO_3 = R_2U_5O_{21}$. Da in beiden untersuchten Varietäten diese beiden Salze sich ungefähr wie 1 : 8 verhalten, so ist die Formel annähernd für beide :

$$\left\{\begin{matrix} 8\,R_2Nb_6O_{21} \\ R_2U_5O_{21} \end{matrix}\right\},$$

innerhalb welcher sich der amerikanische Samarskit vom russischen, abgesehen vom Fehlen der kleinen Menge Titan, einmal durch

seinen Gehalt an Tantal, sodann durch die Verhältnisse der unter R zusammengesetzten Elemente unterscheiden würde. Es ist nämlich :

	Y, Er, Ce : Fe ;	Ce : Y, Er ;	Er : Y
im russischen :	1 : 1,3	1 : 2,4	1 : 3,6
im amerikanischen :	1 : 1,5	1 : 7,7	1 : 1.

Endlich macht Rammelsberg auf den Zusammenhang aufmerksam, den man aus den krystallographischen Elementen der drei Species : *Samarskit*, *Niobit* und *Yttrotantalit* für dieselben herausrechnen kann. Die Axen verhalten sich nämlich :

		a	:	b	:	c	
beim Samarskit,	wie	0,545	:	1	:	0,518	nach E. Dana,
„ Niobit,	„	0,817	:	1	:	0,821	„ A. Schrauf,
„ Yttrotantalit,	„	0,540	:	1	:	1,133	„ A. Nordenskiöld,

demnach in der genannten Reihenfolge a = 1 : 1,5 : 1 und c = 1 : 1,5 : 2. — M. Delafontaine (1) hält den *Hermannolith* (2) Shepard's für identisch mit *Niobit*. Im *Samarskit* von Mitchell County, Nord-Carolina, weist Er Niobium und Tantal nach, während das Auftreten von Titan fraglich bleibt. Unter den Basisradicalen ist Thorium und Didym sicher, Uran unsicher nachweisbar; ferner die von Bunsen geleugnete gelbe Erde neben Bunsen's rosenrother Erbinerde, eine Beobachtung, die von Marignac brieflich bestätigt wird. Der Letztere schlägt vor, die gelbe Terbiumerde die rosenrothe Erbiumerde zu nennen, während Lafontaine für das Element der ersteren als Namen *Mosandrium* vorgeschlagen hatte. — A. E. Nordenskiöld (3) analysirte kleine, in Petalit eingesprengte *Mikrolith*krystalle (O . ∞O∞) von Utö (Nr. 1), der Formel $(Ca, Mg, Mn)_2Ta_2O_7$ entsprechend und *Mangantantalit* (Nr. 2), der in Körnern mit Petalit, Turmalin, Lithiumglimmer und Quarz, verwitterten Mikrolith einschliesend, auf Utö vorkommt und auf die Formel $(Mn, Ca, Fe)Ta_2O_6$ führt.

(1) N. Arch. ph. nat. **59**, 176; Sill. Am. J. [3] **13**, 390; Zeitschr. Kryst. **1**, 503. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 1257. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **1**, 385.

	Ta_2O_5 Nb_2O_5	SnO_2	CaO	MnO	FeO	MgO	Summe	Spec. Gew.
1.	77,3	0,8	11,7	7,7	Spur	1,8	99,3	5,25
2.	85,5	—	1,2	9,5	3,6	—	99,8	—

A. Damour (1) hält das von de Lomonossow am Baikalsee gesammelte und *Vietinghofit* genannte Mineral für eine blofse Varietät des *Samarskits*. Die Analyse ergab Ihm :

Nb_2O_5	TiO_2	ZrO_2	U_2O_3	YO	X[1])	FeO	MnO	MgO	Y[2])
51,00	1,84	0,96	8,85	6,57	1,57	23,00	2,67	0,83	1,80.

1) Cer-, Lanthan- und Didymoxyde. — 2) Wasser und flüchtige Substanzen.

Summe = 99,09; spec. Gew. = 5,58.

A. Knop (2) wies nach, dafs das bisher als *Perowskit* beschriebene Mineral von Vogtsburg im Kaiserstuhlgebirge neben Titansäure auch *Niobsäure* enthalte und nannte es *Dysanalyt*. Da sich die üblichen Trennungsmethoden von Titan- und Niobsäure als unzuverlässig herausstellten, so wurde zur quantitativen Untersuchung ein Weg eingeschlagen, der die zu bestimmenden Körper als Chlorverbindungen liefert. Das sehr fein gepulverte Material wird mit ebenfalls fein gepulverter, aus Stärke dargestellter Kohle gemengt, mit Alkohol angefeuchtet in Teigform auf ein Platinschiffchen gebracht, hier bis fast zur Rothgluth erhitzt und noch heifs in den Chlorirungsapparat eingesetzt. Dieser liefert in Wasser und Schwefelsäure gewaschenes Chlor in eine Verbrennungsröhre, welcher ein U-Rohr, mit absolutem Alkohol theilweise gefüllt, angefügt ist. Wird nun die Probe in der Verbrennungsröhre bis zur Rothgluth erhitzt, so entweicht gleichzeitig Titan- und Niobchlorid. Beide setzen sich in der Röhre an, können aber nach Vollendung der Chlorirung leicht von einander geschieden werden, da ersteres viel leichter flüchtig als letzteres. So kann man durch vorsichtiges Erhitzen alles Titanchlorid in das mit Alkohol gefüllte U-Röhre treiben. Den Inhalt giefst man in stark gekühltes Wasser und setzt Ammoniak zu; es fällt dann alle Titansäure. Das Niobchlorid

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 23, 463. — (2) Zeitschr. Kryst. 1, 284; Jahrb. Min. 1877, 647.

wird mit Salzsäure aus der Röhre entfernt, in einem Becherglas gesammelt und durch Ammoniak als Niobsäure gefällt. Die Untersuchung ergab, dafs die Niobsäure frei von Titan ist, aber ihrerseits in geringen Mengen mit dem Titanchlorid fortgerissen wird, hier also der verbesserungsbedürftige Punkt der Methode liegt. Unterwirft man das rohe Material der Chlorirung, so erhält man die Niobsäure eisenhaltig, rein bleibt sie nach Schmelzung mit saurem schwefels. Kali und Auskochen mit Wasser.

1. Resultate der Analyse. — 2. Nach Abzug der Kieselsäure auf 100 berechnet.

	TiO_2	Nb_2O_5	X [1])	CaO	FeO	MnO	Na_2O	SiO_2	Summe	Sp. Gew.
1. (gef.)	40,57	22,78	5,58	19,36	5,70	0,42	3,50	2,31	100,17	4,13 [2])
2. (corr.)	41,47	23,28	5,72	19,77	5,81	0,43	3,57	—	100	—

[1]) Ceroxyde. — [2]) Wegen Beimengung von wenig Quarz und Augit vermuthlich etwas zu niedrig.

Aufserdem Spuren von MgO, K_2O, Fl und geringe Mengen von Al_2O_3.

Es resultirt das Atomverhältnifs :

$$R : Nb : Ti : O = 7 : 2 : 6 : 24$$

und die Formel $6\,RTiO_3 + RNb_2O_6$. Es würde demnach Dysanalyt als Titanoniobat die Mitte halten zwischen dem reinen Titanat Perowskit und dem *Koppit* (1) als reinem Niobat, dessen Fluorgehalt sich bei einer erneuten Untersuchung wiederum so niedrig (1,05 Proc.) herausstellte, dafs eine specifische Identität mit Pyrochlor, selbst abgesehen von dem Mangel an Titanaten und Thoraten, nicht angenommen werden kann. — J. W. Mallet (2) beschreibt unter dem Namen *Sipylit* ein neues Niobat. Dasselbe findet sich mit Allanit und Magneteisen im Ausgehenden eines Ganges von mehr oder weniger zersetztem Feldspathe in einem gneifsartigen Gesteine. Nach der Tiefe scheint das Magneteisen vorwaltender zu sein und der Gang sich in einen Erzgang zu verwandeln. Der Fundort ist am Nordwestabhange des Little Friar Mountain im Amherst County,

(1) Vgl. JB. f. 1871, 1165; f. 1875, 1281. — (2) Sill. Am. J. [3] 14, 397; Zeitschr. Kryst. 2, 192; Jahrb. Min. 1878, 203. Die Analyse auch: Chem. News 36, 158.

Virginia. Aufser den erwähnten Mineralien fanden sich auch einige zersetzte Zirkone, darunter einer mit den Dimensionen von 30, 18 und 13 mm, dem spec. Gewicht = 4,217 und einem Glühverluste von 1,89 Proc. Der Sipylit kommt in unregelmäfsigen Stücken oder sehr unvollkommenen Krystallen, an denen sich nur einmal ein, wie es scheint, Prismenwinkel annähernd zu 125° messen liefs, vor und ist sehr selten, so dafs mehr als 100 kg Allanit noch kein halbes kg des neuen Minerals lieferten, von dem das gröfste Stück etwa 40 g wog. Es ist braunschwarz, in dünnen Splittern rothbraun, im Strich licht zimmtbraun bis matt grau. Beim Erhitzen tritt die Erscheinung des Verglimmens ganz besonders schön ein. Die von W. G. Brown ausgeführte Analyse ergab :

Nb_2O_5[1]	WO_3	SnO_2	ZrO_2	Eb_2O_3[2]	Ce_2O_3	La_2O_3[3]	Di_2O_3[4]
48,66	0,16	0,08	2,09	27,94	1,37	3,92	4,06

UO[5]	FeO	BeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
3,47	2,04	0,62	0,05	2,61	0,16	0,06	3,19	100,48.

1) Einschliefslich etwa 2 Proc. Ta_2O_5. — 2) Einschliefslich etwa 1 Proc. Y_2O_3. — 3) Mit einer Spur von Di_2O_3. — 4) Mit einer Spur von Ce_2O_3. — 5) Das Auftreten des Urans als „uranous oxide" wird als bewiesen ausdrücklich betont (F. N.).

Aufserdem Spuren von Mn, Li und Fl.

Spec. Gew. = 4,887 bei 12,5° und 4,892 bei 17,5°.

Nach A. Frenzel (1) kommen im Reiche Sarawak, westliches Borneo, zwei verschiedene *Antimonocker*-Varietäten vor, deren eine (A) langfaserige, strohgelbe Aggregate bildet von niederem spec. Gewicht (2,7 bis 2,8) und geringer Härte (= 3), während die andere (B) kurzfaserige und röthlichgelbe ein höheres spec. Gewicht (5,09) und eine bedeutendere Härte (= 5) besitzt. A besteht nach Abzug von Brauneisen und Kieselsäure als Beimengungen aus antimonsaurem Antimonoxyd, antimonsaurem Kalk und Wasser; B ist wasserfreies antimonsaures Antimonoxyd oder *Cervantit.*

(1) Min. Mitth. 1877, 298; Zeitschr. Kryst. 2, 629.

	Sb_2O_4	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	H_2O	Summe
A (gef.)	72,80	5,20	7,85	0,03	5,24	9,24	99,86
(corr.)	82,50	—	8,96	0,03	—	8,51	100 [1])
B	98,00	—	2,10	0,15	—	0,70	100,95.

[1]) Das Original giebt andere Zahlen, die aber mit einem Fehler behaftet sind, wie schon die Summirung (108,86) ergiebt.

Organoïde.

G. v. Helmersen (1) berichtet in einer Arbeit über die fossilen Brennstoffe der Gouvernements Grodno und Curland über die bisher bekannt gewordenen Funde von *Bernstein* in Curland.

G. Hornung (2) untersuchte ein dem *Copalin* verwandtes Harz, das sich in rundlichen bis 2,5 cm grofsen Stücken in einem blätterreichen Schieferthon bei Lunz, Niederösterreich, vorfand. Es ist honiggelb und durchsichtig bis dunkelbraun und undurchsichtig, schmilzt zwischen 195 und 200° und giebt bei der Destillation deutliche Schwefelreactionen. Zwei Analysen ergaben :

	C	H	Asche
1.	84,75	10,30	1,49
2.	84,38	10,50	1,57.

D. Mendelejeff (3) führt die Bildung von *Petroleum* nicht auf präexistirende Organismen zurück, sondern glaubt im Erdinnern Eisen und Kohlenstoffmetalle annehmen zu sollen. Auf letztere wirkt Wasser unter hohem Druck und hoher Temperatur ein, zersetzt sich mit denselben zu Metalloxyden und Kohlenwasserstoffen, welche letztere dampfförmig emporsteigen und sich in überlagernden Gesteinen, namentlich lockeren Sandsteinen, verdichten. — O. Silvestri (4) fand in den Hohl-

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **22**, 177. — (2) Min. Mitth. 1877, 275. — (3) Ber. 1877, 229 (Corresp.). — (4) Gazz. chim. ital. 1877, 1; Ber. 1877, 298 (Corresp.); Zeitschr. Kryst. **1**, 402.

räumen einer vorhistorischen Doleritlava, 22 km SSO vom Centralkegel des Aetna entfernt, eine *petroleumartige Substanz*, etwa 1 Proc. der Gesteinsmasse bildend, bei 20° vollkommen flüssig, bei 17° theilweise erhärtend. Das spec. Gew. der Lava sammt der Masse wurde zu 2,7970 bestimmt, nach Auszug durch Aether zu 2,8490. Eine Bauschanalyse ergab :

C	H	S	O	Summe
82,48	11,61	3,33	2,58	100.

Partialanalysen lieferten :

	Proc.
leichte Kohlenwasserstoffe vom spec. Gew. 0,860 (bei 24°) und 79° bis 88° Siedepunkt	0,74
Kohlenwasserstoffe von 0,925 bis 0,9408 spec. Gew. (bei 24°) und 190° bis 280° Siedepunkt	17,23
Kohlenwasserstoffe von 0,946 bis 0,9604 spec. Gew. (bei 24°) und 280° bis 400° Siedepunkt	31,95
Paraffin bei 52° schmelzend	19,90
„ „ 57,2° „	22,89
Asphalt	2,90
Schwefel in monoklinen Prismen auskrystallisirend	4,30
„ „ rhombischen Pyramiden „	0,09.

Die Kohlenwasserstoffe werden als Gemenge von C_nH_{2n+2}, worin n = 13 bis 18 gedeutet, die Bildung der Masse aber auf Bedeckung organischer Gebilde durch flüssige Lava zurückgeführt, wodurch die ersteren einer Art trockener Destillation unterlagen, deren Producte sich unter Blasenbildung in dem oberen, durch Erkaltung bereits zähe gewordenen Theil des Lavenstromes ansammelten.

A. Julien (1) beschreibt *Asphalt*gänge im Granit, die durch einen Eisenbahneinschnitt beim Dorfe Chamalières unweit Clermont-Ferrand bloßgelegt wurden. Dieselben bilden, von einigen mm bis zu 3 cm mächtig, ein Netzwerk in einer 10 bis 15 m hohen Wand und sind mit dichtem, wachsglänzendem, im Bruche muscheligem Bitumen erfüllt, das in kochendem Wasser schmilzt und mit

(1) Compt. rend. 84, 717.

heller Flamme unter Entwickelung eines charakteristischen Geruchs brennt. Dem Bitumen wird eine rein mineralische Entstehung zugeschrieben und die Ausfüllung der Gänge zu den zahlreichen vulkanischen Eruptionen, deren Zeuge die Umgegend war, in Bezug gesetzt.

Pseudomorphosen; Versteinerungsmittel.

Ueber Zwillingsverwachsungen der Pseudomorphosen von *Zinnstein nach Orthoklas* von Cornwall siehe unter Orthoklas (1); über Pseudomorphosen von *Rutil nach Eisenglanz* wurde ebenfalls bereits oben (2) referirt. — G. Grattarola (3) beschreibt Pseudomorphosen von *Magneteisen nach Eisenglanz* von Elba und von *Brauneisen nach Eisenspath* (R . 0 R) von Stigliano, Sardinien. — G. Tschermak (4) stellte durch jahrelange Einwirkung von Natriumdicarbonat auf *Atacamit*krystalle von 1,2 mm Durchmesser künstlich Pseudomorphosen von *Malachit* nach dem genannten Minerale her.

Nach A. Knop (5) ergab die Analyse einer Pseudomorphose von *Cimolit nach Augit* aus dem Gesteine der Limburg, Kaiserstuhlgebirge (Rosenbusch's Limburgit):

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
51,37	9,61	12,70	12,50	3,09	0,51	0,90	9,21	99,89.

Diefs ergiebt, Magnesium sammt den einwerthigen Elementen zusammengerechnet $\overset{I}{R}_2 : (\overset{VI}{R}_2) : Si, Ti = 6 : 2 : 9{,}63$, nahe der Rammelsberg'schen (6) Cimolitformel $H_{12}Al_4Si_9O_{30} = H_6Al_4Si_9O_{27} + 3\,aq$. Die Umwandlung besteht demnach in einer vollständigen Fortführung des Kalkes und einer Verminderung der Magnesia, wodurch sich der Gehalt an Silicium und Titan relativ erhöht.

Ueber *Vivianit* als Versteinerungsmittel siehe daselbst (7).

(1) Vgl. diesen JB. S. 1333. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1277. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 88 u. 89. — (4) Min. Mitth. 1877, 97; Zeitschr. Kryst. 2, 517. — (5) Jahrb. Min. 1877, 699. — (6) Mineralchemie, 2. Aufl., 644. — (7) Vgl. diesen JB. S. 1299.

Chemische Geologie.

Allgemeines; Vulcanismus; Gangtheorien; Metamorphismus; Topographie.

J. H. Gladstone (1) findet in der *Vertheilung der Elemente auf den Weltkörpern*, der Erde, den Meteoriten und der Sonne, eine glänzende Bestätigung der Laplace-Kant'schen Theorie. Den Nebelzustand des Sonnensystems als primitiven vorausgesetzt müssen sich die Elemente so anordnen, dafs im Allgemeinen an der Peripherie diejenigen sich aufhäufen, welche einestheils langsamer aus dem gasförmigen in den flüssigen und festen Zustand übergehen, andererseits im gasförmigen Zustande specifisch leichter sind, d. h. ein geringeres Atomgewicht haben. Da nun die Erde gegenüber der Masse der Sonne jedenfalls einem peripherischen Theile des Urnebels entstammt, so müssen auf derselben die Elemente mit niedrigem Atomgewicht gegenüber denen mit höherem überwiegen. Indem nun Gladstone die irdischen Metalloïde in häufigere und seltenere, die Metalle in sehr häufige, häufige, seltene und sehr seltene eintheilt und die mittleren Atomgewichte berechnet, erhält Er als Bestätigung Seiner theoretischen Folgerungen für die beiden Klassen der Metalloïde 19,8 und 63, für die vier der Metalle

(1) Phil. Mag. [5] 4, 379.

in der oben gegebenen Reihenfolge 37,8, 104,5, 106,7 und 122,9 als Mittel der Atomgewichte. Einzelne Abweichungen, wie das Vorkommen eines specifisch leichteren unter den selteneren, lassen sich theils durch die Annahme erklären, dafs ein solches Element auch im Urnebel selten gewesen ist, theils durch den Hinweis, dafs dasselbe ursprünglich nicht unverbunden, sondern als Verbindung mit einer von seiner eigenen abweichenden Dampfdichte auftrat. Als weiteren Beweis führt Gladstone den Umstand an, dafs auch alle in den Meteoriten häufiger nachgewiesenen Elemente den im Dampfzustande leichten angehören. Endlich macht Er darauf aufmerksam, dafs die spectroskopischen Untersuchungen auch für die Sonnenatmosphäre das Vorwiegen specifisch leichter Gasarten und unschwer schmelzender Elemente ergeben haben. Die mit entgegengesetzten Eigenschaften versehenen Elemente würden wesentlich im unbekannten Sonnenkern zu suchen sein. Hinsichtlich des leuchtenden Gases der Kometenköpfe sucht Gladstone wahrscheinlich zu machen, dafs dasselbe nicht Kohlenstoff, sondern Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoff ist.

G. Tschermak (1) behandelt im Anschlufs an Seine frühere Arbeit über die vulcanische Natur der Meteoriten (2) den *Vulcanismus als eine kosmische Erscheinung*. Er kritisirt die bisher am meisten verbreiteten Ansichten über den Mechanismus der vulcanischen Eruptionen, und kommt zu dem Schlusse, dafs nur in der Entwickelung von Gasen, die im Erdinnern von der feurig-flüssigen Masse ursprünglich gebunden sind, durch die allmähliche Abkühlung aber entbunden werden, ein hinreichendes Agens zur Locomotion der eruptirenden Laven gefunden werden kann. Dem eindringenden und in den Tiefen überhitzten Wasser wird dabei eine Mitwirkung bei der Bildung, nicht der Hebung der Laven zugeschrieben. Die Zustände der Sonne, des Mondes, der Gehalt der Meteoriten an Gasen,

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 75, 151; Phil. Mag. [5] 3, 316; Jahrb. Min. 1877, 857. — (2) Vgl. JB. f. 1875, 1307.

ihr Auftreten in Schwärmen — das Alles wird im Sinne dieser Hypothese discutirt, sie selbst aber in innigen Zusammenhang mit der Laplace-Kant'schen Theorie gesetzt.

V. H. Hermite (1) veröffentlicht einen Versuch, die nivellirenden Kräfte einerseits und die hebenden und senkenden Kräfte andererseits auf eine gemeinschaftliche, die Schwere, zurückzuführen. Eine zweite Publication (2) discutirt unter diesen hypothetischen Annahmen die Entstehung des Rheinthals und der dasselbe flankirenden Gebirge.

F. Sandberger (3) prüfte mehrere *gesteinsbildende Mineralien* (Olivin, Augit, Hornblende, Glimmer) *auf solche Bestandtheile, welche sich auf den* die betreffenden Gesteine durchsetzenden *Erzgängen vorfinden*, so auf Silber, Blei, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Wismuth, Arsen. Es ergab sich der innigste Zusammenhang zwischen den Gangmineralien einerseits und diesen Spuren in den begrenzenden Gesteinen andererseits; ein directer Beweis für die schon von Bischof ausgesprochene Vermuthung, dafs „die Metalle der geschwefelten Erze als Silicate im Nebengesteine existirt haben". — C. A. Burghardt (4) publicirt Experimente und Beobachtungen über die Anhäufung der *Kupfererze auf den Gängen*. Er kommt zu den Schlufssätzen, dafs die krystallinischen Gesteine metallisches Kupfer enthalten, welches durch Chlornatrium- und Kohlensäurelösungen in Kupferoxydul, Kupferchlorid und Malachit umgewandelt wird. Experimente zeigen Ihm ferner, dafs Eisenkies und eine Lösung von $CuCl_2$ sich bei einer Temperatur von 135 bis 210° in CuCl, $FeSO_4$, $CuSO_4$ und Cu_2O umwandeln, dafs CuCl mit Wasser bei 160 bis 180° einen dem Atakamit ähnlichen Körper und freien Chlorwasserstoff liefert. Auf weitere Zersetzung des Eisensulfats wird das Auftreten des Brauneisensteins in Gesellschaft der Kupfererze zurückgeführt und durch Einwirkung der Salzäure auf das Nebengestein die Zufuhr von Kieselsäure

(1) Compt. rend. **84**, 459. — (2) Compt. rend. **84**, 510. — (3) Amtlicher Bericht der 50. Versammlung deutscher Naturforscher u. s. w., 148; Ber. 1877, 2288 (Corresp.). — (4) Chem. News **36**, 281.

in der Opalmodification zu den Gängen erklärt. — St. Meunier (1) stellte Versuche an über die durch *Schwefelmetalle veranlafsten Reductionen edler Metalle* und führt auf derartige Reactionen den Goldgehalt der Eisenkiese, besonders aber den Silbergehalt der Bleiglanze zurück. Wirkt auf einen Bleiglanzgang Meerwasser ein, so kann sich der geringe Gehalt desselben an Silber im Bleiglanz concentriren. Die mit der Reaction verbundene Abscheidung von Schwefel führt zur Bildung von Schwefelsilber oder zur Ueberschwefelung des Bleiglanzes. In dem Umstande, dafs auch Schwefelnatrium gleiche Wirkung ausübt, findet Meunier einen Hinweis auf die Möglichkeit der Mitwirkung schwefelhaltiger Mineralquellen bei der Bildung der Erzgänge. — E. Robert (2) erklärt bestimmte *Feuersteingänge der Kreide* als durch seitliche Infiltration gebildet und findet einen Hauptbeweis für diese Bildungsart in dem Umstande, dafs solche Spaltenausfüllungen zwei dunkler gefärbte seitliche Partien, getrennt durch eine mittlere, weifslich gefärbte, unterscheiden lassen.

A. Boué (3) discutirt Schwierigkeiten, welche der *Dolomitisirungs-* und *Serpentinisirungshypothese* aus der Verknüpfung der Gesteine erwachsen.

C. Dölter (4) behandelt die Eruptivgebilde von Fleims (Monzonit, Granit, Melaphyr, Orthoklasporphyr); A. E. Törnebohm (5) die *Diabas-* und *Gabbro*gesteine Schwedens. — E. Kalkowsky (6) veröffentlicht mikroskopische Untersuchungen der *grünen Schiefer* Niederschlesiens. — H. B. Mehner (7) untersuchte die *Porphyre* und *Grünsteine* des Lennegebietes in Westphalen mikroskopisch. — R. Helmhacker (8) bespricht einige *Quarzporphyre* und *Diorite* aus dem böhmischen Silur.

(1) Compt. rend. 84, 688. — (2) Compt. rend. 84, 1170. — (3) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 74, 266; Jahrb. Min. 1877, 208. — (4) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 74, 857. — (5) Jahrb. Min. 1877, 258 und 379. — (6) Min. Mitth. 1876, 87. — (7) Min. Mitth. 1877, 127. — (8) Min. Mitth. 1877, 179.

Allen diesen Arbeiten sind Analysen nicht beigegeben, weshalb wir uns mit diesen Citaten begnügen.

Untersuchungen einzelner Gesteine.

K. Koch (1) behandelt die Gesteine des Taunus, namentlich die *Sericitschiefer*, in Hinsicht auf Genese und Altersverhältnisse. A. Wichmann (2) publicirt mikroskopische Untersuchungen der betreffenden Gesteine. K. A. Lossen (3) liefert zu beiden Arbeiten kritische Bemerkungen und betont namentlich die Albitführung der Sericitschiefer, die von Wichmann geläugnet worden war.

C. Hebenstreit (4) analysirte Schwarzwälder Urgesteine und einige der bei deren Zusammensetzung betheiligten Mineralien.

1. *Graphit-Granat-Gneifs*, sogenannter *Kinzigit* von Schenkenzell bei Wittichen: a. Bauschanalyse; b. nach Abzug von Eisenkies, Apatit und Eisenglimmer; spec. Gew. = 3,00. — 2. *Oligoklas* aus demselben Gestein. — 3. *Granat* aus demselben Gestein. — 4. *Körniger Gneifs* von Schapbach, neben Quarz und Glimmer einen mit dem unter Nr. 5 analysirten übereinstimmenden Feldspath enthaltend. Spec. Gew. = 2,64. — 5. Rechtwinkelig spaltbarer Feldspath (5) aus den Ausscheidungen des körnig-streifigen Gneifses der Friedrich Christian Grube im Schapbachthale; spec. Gew. = 2,57. — 6. *Glimmer* aus demselben Gesteine. — 7. *Strahlsteinfels* aus der Nähe der Friedrich Christian Grube, wesentlich aus graugrünem Strahlstein und Feldspath (Labrador?) gebildet. Spec. Gew. = 2,88. Die Analyse zeigt, dafs die in das Gesteinsgemenge eintretende Hornblende wesentlich verschieden ist von der unter Nr. 8 analysirten, obgleich die letztere in unmittelbarer Nähe vorkommt. — 8. *Hornblende* aus feldspathigen Lagen des Gneifses vom Michaëlstolln im Schapbachthale. — 9. *Granit* vom Triberger Wasserfall; spec. Gew. = 2,39. — 10. *Orthoklas* aus dem Granit von Triberg. — 11. *Glimmer* aus demselben Gesteine.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 541. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 869. — (3) Zeitschr. geol. Ges. **29**, 341. — (4) Beiträge zur Kenntnifs der Urgesteine, Würzburg 1877; Jahrb. Min. 1877, 417; Zeitschr. Kryst. **2**, 102. — (5) Vgl. hierzu die Bemerkung P. Groth's in Zeitschr. Kryst. **2**, 103.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1a.	44,53	17,55	3,38	12,60	3,36	5,68	3,54	3,60	1,66	100,69 [1])
b.	46,68	18,40	3,54	12,87	3,32	5,95	3,72	3,77	1,75	100
2.	62,90	22,23	Spur	—	4,45	—	2,09	8,48	—	100,15
3.	37,40	21,08	2,01	28,49	3,05	8,22	—	—	—	100,25
4.	73,91	13,44	0,98	1,02	2,62	0,21	2,76	4,98	Spur	100,12 [2])
5.	63,10	20,83	Spur	—	2,01	0,52	2,92	9,22	—	99,41 [3])
6.	33,60	15,00	4,99	19,29	3,36	11,62	7,53	0,51	4,58	100,48
7.	49,96	13,45	4,29	7,27	8,14	11,02	1,65	2,60	1,71	100,70 [4])
8.	41,86	11,53	4,98	15,44	15,84	10,78	—	—	—	99,93
9.	69,19	14,12	1,64	1,71	1,58	1,66	8,45	1,81	—	100,31 [5])
10.	63,85	19,78	Spur	—	0,84	0,20	12,68	2,45	—	99,80
11.	35,50	18,01	9,24	12,11	3,02	10,86	9,18	1,93	—	99,85.

[1]) Einschliefslich 0,17 Proc. P_2O_5, 0,29 Proc. Schwefel und 4,33 Proc. Graphit. — [2]) Einschliefslich 0,20 Proc. BaO. — [3]) Einschliefslich 0,81 Proc. BaO. — [4]) Einschliefslich 0,61 Proc. P_2O_5. — [5]) Einschliefslich 0,15 Proc. P_2O_5.

Ferner Spuren von Cu, Bi und Ni in Nr. 1, von Mn in Nr. 8, 9 und 11, von Zn in Nr. 9, von Ba in Nr. 1, 2, 9 und 10, von Cl in Nr. 1 und 9, von Fl in Nr. 6.

Als nähere mineralogische Bestandtheile werden für drei der oben analysirten Gesteine berechnet :

	1.	4.	9.
Quarz	—	34,15	27,13
(Natron-) Orthoklas . . .	—	58,38	57,11
Oligoklas	40,12	—	—
Granat	18,99	—	—
Glimmer	36,82	8,07	15,52
Eisenglimmer	1,20	—	—
Apatit	0,37	—	0,33
Graphit	4,33	—	—
Eisenkies	0,54	—	—

E. Dathe (1) führt für den Namen *Trappgranulite* die Bezeichnung *Diallaggranulite* ein und theilt dieselben in orthoklasfreie und orthoklasführende. Eine Tabelle zeigt, wie nahe diese Gesteine mit den übrigen des sächsischen Granulitgebietes chemisch und mineralogisch verwandt sind und sich einer Reihe einordnen, an deren einem Ende der typische Granulit mit

(1) Zeitschr. geol. Ges. **29**, 274; Jahrb. Min. 1877, 868.

76 Proc. SiO_2, an deren anderem Ende der Granatserpentin mit 43,65 Proc. SiO_2 steht. Den Diallaggranuliten beizuzählen sind auch bestimmte Eklogite (1).

E. v. Gerichten (2) analysirte behufs Vervollständigung Seiner Arbeit über die *Eklogite* (3) den *Granat* (A.), die *Hornblende* (B.) und die Grundmasse (C.) des Eklogits vom weifsen Stein bei Stambach, Oberfranken.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MnO	MgO	Summe
A.	43,14	24,01	17,59	8,94	0,87	3,98	98,53
B.	40,90	21,16	10,26	10,60	—	8,83	— [1])
C.	54,46	11,94	7,88	12,78	—	5,92	— [1]).

[1]) Alkalien und Wasser würden nicht bestimmt.

G. Stache und C. John (4) veröffentlichen als ersten Beitrag zur Kenntnifs der älteren Eruptiv- und Massengesteine der Mittel- und Ostalpen eine Besprechung der Gesteine der Zwölferspitzgruppe in Westtirol. Es sind theils typische *Labradorporphyre* (Nr. 1 bis 4) mit dazugehörigen kleinporphyrischen und aphanatischen Gesteinen (Nr. 5 bis 9), theils *Quarzporphyre* (Nr. 10 bis 13).

1. bis 4. *Labradorporphyr;* 1. Hauptgestein der Zwölferspitze; grofse und zahlreiche Labradore liegen in einer grünlichen Grundmasse; a. Feldspath; b. Grundmasse; c. Bauschanalyse. — 2. Nordöstlich unter der Zwölferspitze; in der grünlichen Grundmasse liegen grofse Labradore, doch nicht zahlreich. — 3. Wildkaar; kleine, ziemlich zahlreiche Ausscheidungen liegen in schwarzer Grundmasse; das Gestein bildet die Grenze eines Lagerstromes gegen Phyllit, während Nr. 5 das Gestein der Mitte desselben Stromes, Nr. 7 das der Grenze gegen den Quarzporphyr Nr. 12 ist. — 4. Sobrettà zwischen Val dell' Alpe und Val di Rezzo; grofse und reichliche Ausscheidungen liegen in schwarzer Grundmasse. — Nr. 5 bis 7. Kleinporphyrische und körnige Varietäten des Gesteins. 5. Wildkaar; Plagioklas und wenig Augit liegen unregelmäfsig vertheilt in einer kleinkörnigen Grundmasse; vgl. Nr. 3. — 6. Wildkaar; sehr vereinzelte Quarzkörner liegen in kleinkörniger Grundmasse. — 7. Wildkaar; Feldspathflecken und Quazkörner sind von einer feinkörnigen bis dichten Grundmasse umhüllt; vgl. Nr. 3. — 8. und 9. Aphanitische Gesteine, von denen nur Nr. 8 vereinzelte Quarzkörner erkennen läfst; 8. Zwölferspitz, Ein-

(1) Vgl. JB. f. 1876, 1277. — (2) Ann. Chem. **185**, 209; N. Rep. Pharm. **25**, 568; Jahrb. Min. 1877, 419. — (3) Vgl. JB. f. 1874, 1299. — (4) Jahrb. geol. Reichsanst. **27**, 143.

schlufs in Quarzporphyr; 9. Wildkaar. — 10 bis 12. *Quarzporphyre* : 10. Zwischen Elfer- und Zwölferkuppe; kleine Feldspathe und Quarze liegen spärlich in einer vorherrschenden weifsen felsitischen Grundmasse. — 11. Zwölferkuppe, Haupttypus des Gesteins; kleine Ausscheidungen liegen zahlreich in einer grünlichen dichten Grundmasse. — 12. Wildkaar; grofse und zahlreiche Ausscheidungen liegen in einer feinkörnigen, aber zurücktretenden Grundmasse, wodurch das Gestein einen granitischen Charakter annimmt; vgl. Nr. 3. — 13. Schwarzgrauer *Quarzporphyrit* von Graun mit Quarz- und Feldspathausscheidungen, welche in einer dunkelgrauen Grundmasse liegen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X [1]	Summe
1a.	53,19	29,86	Spur		10,23	Spur	1,23	4,62	1,23	100,36
b.	55,46	18,42	5,13	5,26	6,56	3,98	2,78	2,36	1,00	101,07 [2]
c.	54,62	20,76	4,85	5,07	6,76	2,93	2,15	3,78	0,93	101,85 [2]
2.	54,55	20,10	1,72	5,66	8,01	3,78	1,42	3,36	1,53	100,13
3.	55,18	16,80	1,93	10,37	6,90	2,62	2,42	3,20	1,63	101,10 [2]
4.	51,75	18,96	2,34	10,42	6,84	3,25	1,93	3,45	1,23	100,17
5.	54,55	15,15	4,62	10,42	6,06	2,93	1,20	4,25	1,97	101,15
6.	55,35	17,51	3,39	7,61	6,36	1,45	3,45	3,51	1,82	100,45
7.	59,80	16,45	5,19	5,80	4,94	2,67	2,62	2,40	1,79	101,66
8.	56,79	15,60	4,38	7,28	5,18	1,96	1,68	3,45	3,70	100,02
9.	46,64	17,80	3,13	10,33	10,14	4,00	3,08	3,10	2,32	100,55
10.	72,52	16,57	—	0,95	0,46	0,04	5,34	3,87	0,86	100,61
11.	71,55	15,00	0,87	3,01	1,21	0,06	4,92	3,61	0,75	101,06 [2]
12.	71,65	15,58	0,64	2,21	2,13	0,05	3,66	3,44	1,48	100,84
13.	69,67	16,86	4,02	—	1,69	1,43	1,93	3,34	1,30	100,29.

1) Glühverlust. — 2) Unbedeutende Differenzen zwischen Summe und Posten (F. W.).

Spur von Mn in Nr. 1b, c, 2, 3, 11, 12, 13.

Spec. Gew. : 1a. = 2,6915; 1c. = 2,875; 2. = 2,903; 3. = 2,818; 4. = 2,837; 5. = 2,828; 6. = 2,794; 7. = 2,786; 8. = 2,775; 9. = 2,845; 10. = 2,6505; 11. = 2,6609; 12. = 2,6787; 13. = 2,7230.

F. Becke (1) fand in einem *Gabbro* von Langenlois, Niederösterreich :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
48,99	16,92	0,81	5,56	16,69	10,76	0,16	1,44	1,16	102,49

(1) Min. Mitth. 1877, 278.

A. M. Lévy (1) untersuchte die Kügelchen des *Variolits* (2) aus der Durance und fand sie vollkommen krystallinisch, wesentlich aus Oligoklasfasern bestehend, zwischen ihnen augitische Körner und Leisten von Aktinolith und unterbrochen durch hellere Partien, welche Zirkel als Krystalliten deutet, während sie nach Lévy Contractionsräume darstellen. Auch in der Grundmasse finden sich augitische Körner und Aktinolithleisten, daneben Hornblende und in geringer Menge eine grünliche Glassubstanz. In Hohlräumen und Adern treten Labrador, Augit, Aktinolith und im Centrum der Hohlräume oft Glassubstanz mit Opal, Tridymit und Eisenglanz verbunden auf.

A. Streng und J. H. Kloos (3) bearbeiteten die krystallinischen Gesteine von Minnesota, Nord-Amerika. Wir müssen uns darauf beschränken, eine kurze Charakteristik der analysirten Gesteine zu geben.

1. *Melaphyrporphyr* von Duluth. In einer aus vorwaltendem Plagioklas (vielleicht auch etwas Orthoklas), Augit (oft in Viridit umgewandelt), Magneteisen, Apatit, Epidot, wenig Quarz bestehenden Grundmasse liegen Ausscheidungen von Plagioklas, wenig Orthoklas, umgewandelten Augiten, Epidot, bisweilen Quarzmandeln und Eisenkies. — 2. *Melaphyr* von Sauk Rapids am Mississippi. Plagioklas und Augit liegen sparsam in einer Grundmasse, die aus Plagioklas, Augit (zum Theil verändert), wenig Magneteisen und Apatit, selten etwas Quarz besteht. — 3. *Hornblendegabbro* vom St. Louis River bei Duluth, aus Labrador, wenig Orthoklas, etwas Hornblende, Diallag, Magneteisen, Titaneisen, Apatit, Kupferkies, Epidot, bisweilen auch Quarz bestehend. — 4. bis 8. *Augitdiorite*. Mit diesem Namen belegen die Autoren vorläufig Gesteine, die aus basischem, dem Labrador nahe stehenden Plagioklas (vielleicht auch etwas Orthoklas), Hornblende, Diallag, Biotit, Apatit und sehr wenig Quarz bestehen; 4. von Richmond; 5. ebendaher; 6. Little Falls am Mississippi; 7. ebendaher; 8. ebendaher. — 9. *Augitdiorit* von Little Falls. Hier ist der Plagioklas saurer, Oligoklas oder Andesin. — 10. *Quarzdiorit* von Sauk Centre, mittelkörniges Gemenge von Andesin oder Oligoklas, Hornblende (vermuthlich öfters mit Augitkern) und Quarz, daneben Orthoklas (?), Epidot, Titaneisen, Apatit, Eisenkies. — 11. *Quarzdiorit* von Little Falls; größere Hornblendekrystalle liegen in einem feinkörnigen Aggregat von Quarz, Plagioklas und Biotit; ferner kommen vereinzelte ringsum krystallisirte Granaten vor. —

(1) Compt. rend. 84, 264; Jahrb. Min. 1877, 546. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 1289. — (3) Jahrb. Min. 1877, 31, 113 und 225.

12. *Augitquarzdiorit* von Watab; mittelkörniges Gemenge von Oligoklas, Orthoklas, Hornblende, oft nicht einem Kerne von Diallag, wenig Biotit, Apatit, Magnet- oder Titaneisen. — 13. und 14. *Syenitgranite;* mitunter porphyrische Gemenge von Quarz, Orthoklas, Oligoklas, wenig Hornblende, Biotit, Apatit, Magnet- oder Titaneisen. Die Hornblenden scheinen mitunter einen augitischen Kern zu enthalten; 13. von Sauk Rapids, mittel- bis grobkörnig; 14. Watab, porphyrartig.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	F_2O	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	CO_2
1.	50,08	15,38	11,78	3,90	5,39	3,60	1,14	5,01	2,73	0,98
2.	48,97	16,50	4,14	6,58	10,93	9,85	0,69 [1]	2,69	1,14	—
3.	49,15	21,90	6,60	4,54	8,22	3,03	1,61	3,83	1,92	—
4.	48,87	18,72	3,28	5,55	11,93	9,53	0,73	2,10	0,93	Spur
5.	52,00	15.75	3,55	12,84	7,39	3,42	1,24	3,37	0,35	0,11
6.	46,52	13,87	3,71	8,79	11,00	10,04	1,01	2,13	1,05	0,47
7.	52,35	15,72	2,90	7,32	8,98	7,36	1,32 [1]	2,81	1,35	0,23
8.	51,27	23,72	1,35	3,81	10,50	3,30	0,65 [1]	3,35	1,23	0,35
9.	56,49	17,99	3,51	3,72	6,64	4,01	3,20 [1]	4,49	1,14	Spur
10.	56,59	12,41	5,39	10,28	6,70	2,02	1,02	4,27	1,45	„
11.	66,88	11,69	1,68	8,94	5,45	3,55	0,20	1,25	1,08	„
12.	65,27	15,76	1,36	3,44	3,70	2,14	3,97	4,57	0,42	—
13.	67,70	16,11	2,47	2,29	2,89	1,11	4,47	3,64	0,88	Spur
14.	70,05	15,04	1,70	1,09	1,97	0,82	5,09	4,77	0,81	—

[1]) Mit Spuren von Li_2O.

Summen: 1. = 99,94; 2. = 101,49; 3. = 100,80; 4. = 101,64; 5. = 100,02; 6. = 98,59; 7. = 100,34; 8. = 99,58; 9. = 101,19; 10. = 100,13; 11. = 100,67; 12. = 100,63; 13. = 101,51; 14. = 101,34.

Aufserdem an P_2O_5 in 1. = 0,33; 2. = 0,18; 3. = 0,38; 4. = 0,08; 5. = 1,06; 6. = 0,32; 7. = 0,30; 8. = 0,37; 9. = 0,18; 10. = 0,44; 11. Spur; 12. = 0,26; 13. = 0,13; 14. = 0,07; an TiO_2 in 3. = 0,18; in 10. = 0,22.

A. R. Leeds (1) untersuchte die Gesteine der Adirondacksberge, New-York. Wir haben der Arbeit aufser einigen Mineralanalysen (2) nur die Analyse eines als *Dolerit* bezeichneten Gesteins (nach der bei uns gebräuchlichen Nomenclatur (3) eines *Diorits*) und allgemeine Sätze über die Genese der Gesteine zu entnehmen. Leeds hält die *Norite* für stark metamorphosirte, ehemals aber geschichtete Gesteine. In dem ana-

(1) Am. Chemist 7, 328. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1322 und 1337. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 1282.

lysirten Gesteine wurde neben Plagioklas Quarz, Augit, reichlicher Hornblende, Magneteisen und Titaneisen nachgewiesen.

SiO_2	TiO_2	CO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
43,41	0,35	2,00	19,42	5,72	6,69	9,11	5,98	0,47	4,39.

Aufserdem H_2O = 3,00; Summe = 100,54.

R. Helmhacker (1) bestimmte nach mikroskopischer Untersuchung das gewöhnlich als Porphyr bezeichnete Gestein von Almaden, Spanien, als *Diabas* und die begleitende sogenannte Frailesca als *Diabastuff*. Derselbe untersuchte ferner die *Melaphyre*, an welche das Kupfervorkommen des Lake Superior geknüpft ist. — K. Vrba (2) erweitert Seine Untersuchungen über die Przibramer *Grünsteine* (3), indem Er dieselben als *quarzführende Diabase*, *quarzführende Diorite* und *Augitminette* bestimmt. Mit dem letzteren Namen belegt Er ein Gestein vom Habitus der bretonischen Kersantone, das aber keinen Plagioklas, sondern Augit enthält. Wir entnehmen der Arbeit folgende Gesteinsanalysen :

1. Feinkörniger Diabas; 2. aphanitischer Diabas, beide Analysen von G. H. Dietrich ausgeführt; 3. Augitminette von Th. Morawski analysirt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	CO_2	H_2O
1.	58,61	10,12	4,03	7,10	9,43	4,12	0,97	1,86	0,98	1,82	1,62
2.	51,56	13,72	3,52	6,92	8,08	7,62	1,21	1,94	0,60	1,91	2,82
3.	44,94	10,77	6,95	6,61	9,96	10,39	5,17	0,43	0,93	2,47	2,68.

Aufserdem Mn_3O_4 in 2. = 0,08; in 3. Spuren von Mn, Co und TiO_2.

Summen : 1. = 100,16; 2. = 99,98; 3. = 101,30.

Spec. Gew. : 1. = 2,79; 2. = 2,86; 3. = 2,675.

Aus diesen Daten und der mikroskopischen Analyse berechnet Vrba folgende mineralogische Zusammensetzung :

	Orthoklas	Plagioklas	Augit	Quarz	Glimmer	Chlorit	Magneteisen	Kalkspath
1.	6	31	19	17	—	16	6	3
2.	6	38	—	13	—	32	5	4,5
3.	34	Spur	22	—	27	3	6,5	5,5.

Aufserdem Apatit 1. = 2; 2. = 1,5; 3. = 2.

(1) Min. Mitth. 1877, 13; Jahrb. Min. 1877, 753. — (2) Min. Mitth. 1877, 223. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 1288.

Der Quarz wird für ein Zersetzungsproduct, gleichzeitig mit der chloritischen Substanz entstanden, angesprochen.

K. Oebbeke (1) untersuchte den *Palaeopikrit* von den schwarzen Steinen (A.) und den von der ehemaligen Nickelgrube Hülfe Gottes, Nassau (B.). Nach den Resultaten der unten gegebenen Bauschanalysen und der Untersuchung einzelner Bestandtheile (2) berechnet Er folgende mineralische Zusammensetzung : für A. = 40 Proc. Serpentin, 10 Proc. Chromdiopsid, 4 Proc. Magneteisen, 20 Proc. Kalkolivin, 3 Proc. Picotit, 8 Proc. Glimmer, 9 Proc. Hypersthen, 5 Proc. Magnesit und 1 Proc. Eisenkies; für B. = 50 Proc. Serpentin, 4 Proc. chromhaltiges Magneteisen, 16 Proc. Hypersthen, 7 Proc. Kalkolivin, 13 Proc. eines asbestartigen Minerals, 2 Proc. Kalkspath, 2 Proc. freie Kieselsäure, 5 Proc. Eisenoxyd, 1 Proc. Eisenkies.

	SiO_2	MgO	CaO	NiO	MnO	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	H_2O
A.	39,103	29,176	3,951	0,162	0,276	11,441	4,315	4,940	0,446	5,669
B.	41,311	21,380	3,279	0,666	0,378	7,339	13,892	2,482	1,251	7,124

Aufserdem 0,776 FeS_2 in B., Spuren von Cu, Bi, Co, P_2O_5 und CO_2 in A. und B., von S und K_2O in A.

Summen : A. = 99,479; B. = 99,828; spec. Gew. : A. = 2,93.

A. Gamroth (3) fand in einem *Palaeopikrit* von Ottenschlag, Niederösterreich :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
45,93	15,09	1,87	11,45	8,92	14,82	0,22	1,93	0,58	100,81.

Bonney (4) behandelt den *Lherzolith* aus dem Departement Ariège. Analysen scheinen der uns nur im Auszug zugänglichen Arbeit nicht beigegeben zu sein. — K. Pettersen (5) vervollständigt Seine Mittheilungen (6) über den Olivinfels im nördlichen Norwegen. — H. Möhl (7) publicirt mikroskopische Untersuchungen des Olivinfelses. — Eine Analyse des Gesteins aus dem Ultenthale siehe oben (8).

(1) Inauguraldissertation, Würzburg 1877; Jahrb. Min. 1877, 844. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1308, 1321 u. 1322. — (3) Min. Mitth. 1877, 278. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 540. — (5) Jahrb. Min. 1877, 784. — (6) Vgl. JB. f. 1876, 1279. — (7) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 413. — (8) Vgl. diesen JB. S. 1250.

E. Boricky (1) nennt *Nephelinpikrit* ein Gestein vom Devin bei Wartenberg, Böhmen, das sich von Tschermak's Pikrit durch einen constanten Gehalt an Nephelin und *Perowskit* unterscheidet. Letzteres Mineral bildet scharfkantige Krystalle von 0,01 bis 0,02 mm Durchmesser.

A. Hilger (2) publicirt die von Krauch ausgeführte Analyse eines *Trachyts* von Wolferdingen im Westerwalde :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	H_2O
59,87	22,52	0,32	2,52	0,13	2,5	0,46	4,42	5,78	0,3	2,24.

Außerdem Spuren von Cl, SO_3, Li, Ba und Sr.

E. Ludwig (3) veröffentlicht folgende Trachytanalysen :

1. Quarztrachyt aus dem Schaufelgraben bei Gleichenberg, analysirt von H. Frisch. Sanidin und Quarz liegen in einer matten etwas porösen Grundmasse. Bei der Aufschliefsung ergab sich ein Quarzgehalt von 27,14 Proc. — 2. Trachyt, nördlich von Gleichenberg, analysirt von A. Smita. — 3. Trachyt von der Villa Schuh, Gleichenberg, von Nr. 2 nur durch einen kleinen Gehalt an Eisenspath verschieden. Analysirt von J. Utschik.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	CO_2	Summe
1.	73,39	14,12	0,77	0,67	1,25	0,29	4,47	3,66	1,22	—	99,84
1.	61,44	17,08	3,67	2,42	6,21	1,14	3,86	4,06	2,04	—	101,92
3.	61,54	15,97	1,93	2,98	5,52	0,82	4,55	4,48	1,39	2,43	101,61.

A. v. Lasaulx und G. Hawes (4) schildern die Polarisationserscheinungen der Sphärolithe ungarischer *Perlsteine*.

G. C. Laube (5) fand am Schmiedeberger Schlosse bei Weipert im böhmischen Erzgebirge eine glasige Modification des Phonoliths, einen *Phonolithpechstein*. Das Gestein zeigt ausgezeichnete Fluidalstructur und schliefst zahlreiche Krystalliten, Sanidine und Flocken von Magneteisen, sowie einzelne Nepheline ein. — J. Bernath (6) analysirte den *Noseanphonolith* vom Hohentwiel im Högau :

A. frisches Gestein : 55,9 Proc. löslich, 44,1 Proc. unlöslich. — B. verwittert : 39 Proc. löslich, 61 Proc. unlöslich.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 589. — (2) Ann. Chem. 185, 207; Jahrb. Min. 1877, 421. — (3) Min. Mitth. 1877, 276. — (4) Jahrb. Min. 1877, 618. — (5) Jahrb. Min. 1877, 184. — (6) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 740.

	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	H_2O	Fe_2O_3	FeO	MgO
A.	55,214	21,782	10,687	3,475	2,097	2,069	2,061	2,006	0,127
B.	55,842	19,871	8,058	6,281	—	3,874	2,583	1,549	1,810.

Aufserdem in A. : 0,456 Proc. SO_3; 0,074 Proc. Cl. — Spuren von Mn, Ti und Li in beiden.

Summen : A. = 99,998 ; B. = 99,818 ; spec. Gew. : A. = 2,54 ; B. = 2,41.

F. Kreutz (1) beschreibt *Augitandesite* aus dem Smrekouzgebirge, Südsteiermark. Analysen sind der Arbeit nicht beigegeben.

A. Winther und W. Will (2) analysirten den *Basalt* des Schiffenberges bei Giefsen. Die mineralogisch-mikroskopische Untersuchung hatte Plagioklas, Augit und Magneteisen als Bestandtheile der Grundmasse und Olivin (theilweise serpentinisirt), Augit, Plagioklas, Magnet- und Titaneisen und wenig Apatit als porphyrische Ausscheidungen ergeben.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	CO_2
44,04	15,81	3,38	9,09	10,83	11,05	1,69	1,97	2,94	0,18.

Summe : 99,98 ; spec. Gew. 2,902.

In besonderen Proben wurden 4,75 Proc. TiO_2, 0,44 Proc. Arsen- und Schwefelmetalle, 0,50 Proc. P_2O_5, 1,09 Proc. Apatit entsprechend gefunden.

P. Gavazzi (3) publicirt Betrachtungen über Fruchtbarkeit der *vulcanischen Producte*, welche sich übrigens wesentlich auf die Zusammenstellung einer Reihe älterer Analysen beschränken.

Th. Fuchs (4) erklärt den *Flysch* als ein Product von Schlammvulkanen, das zu den Eruptivgesteinen, mit denen es häufig verknüpft ist (Gabbro und Serpentin), in dem Verhältnisse eines Tuffes steht. Die dem karpathischen Flysch eigenen „Klippen" sind Ihm fremde Einschlüsse; in dem häufigen Gehalte der Flyschmergel an Petroleum und Gyps erblickt Er einen weiteren Beweis der Uebereinstimmung mit Schlammlaven.

(1) Min. Mitth. 1877, 205. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 102. — (3) Ann. chim. phys. [5] 11, 244. — (4) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 75, 340.

Local beschränkt, sind die Flyschbildungen zeitlich an keine bestimmte Periode geknüpft und kommen von der älteren Kreideformation bis zum Oligocän vor. — K. M. Paul (1) widerspricht dieser Hypothese der Genesis des Flysches zunächst hinsichtlich des karpathischen, indem Er, die einzelnen Punkte der Fuchs'schen Arbeit kritisirend, in dem genannten Flysch das Resultat eines normalen Absatzes aus Wasser erblickt. C. John stützt die Paul'schen Einwürfe durch vergleichende Analysen des *Flyschmergels* (Nr. 1) von Suczavitza, Bukowina und der *Schlammvulcanlava* (Nr. 2) von Mese Ser bei Baku, wodurch sich herausstellt, dafs die Zusammensetzung des ersteren „jedenfalls besser mit der des Tiefseeschlammes aus nicht zu grofser Tiefe übereinstimmt, als mit der der Schlammvulcanlaven".

A. in Salzsäure unlöslich; B. löslich.

A.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	X [1])	Summe
1.	17,85	4,85	Spur	0,54	0,28	—	23,02
2.	70,64	6,96	2,18	0,49	0,29	1,39	81,90.

B.

	Fe_2O_3	Al_2O_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	SiO_2	X [1])
1.	2,40	2,90	68,85	1,90	0,65	—
2.	5,75	2,55	5,28	1,04	—	3,53.

1) Alkalien und Verlust (Chloride, Sulfate u. s. w.).

J. Brun (2) untersuchte *Saharasande*, indem Er fünf Proben, die des Einzelnen von den grofsen Dünen bei Tuggurt, bei Temain, Gegend von Ziona, bei Souf unweit El-Goub, bei Sidi-Rachel an der Grenze des Schott Melgirh und von den kleinen Dünen an der Grenze des Oued-Retem, Plateau von Harkath, stammten, innig mengte. Die Sande bestehen vorwiegend aus Quarz, daneben aus eisen- oder thonerdehaltigem Gyps, auch reinem Gyps (mitunter durch Wasserverlust getrübt), endlich kohlens. Calcium und Magnesium. Die Analyse ergab :

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. 27, 431. — (2) Min. Mitth. 1877, 221.

SiO_2 [1]	SiO_2 [2]	Al_2O_3 [1]	Al_2O_3 [2]	CaO	MgO	Fe_2O_3	SO_3	X [3]
2,29	70,57	0,80	8,06	7,06	0,33	0,63	9,78	4,92.

[1]) In kochendem Königswasser löslich. — [2]) Unlöslich. — [3]) Glühverlust, Wasser und organische Substanz.

Brun berechnet hieraus folgende nähere Zusammensetzung :

Kieselsäure } Quarz und Thon { . . .	72,86
Thonerde } Quarz und Thon { . . .	8,06
Gyps mit 4,15 Proc. Wasser	19,84
Schwefels. Eisenoxyd	0,95
Schwefels. Thonerde	0,54
Kohlens. Kalk	1,07
Kohlens. Magnesia	0,70
Organische Substanz	0,77

A. S. Törnebohm (1) beschreibt als Beitrag zur Quarzitbildung einen *Quarzsandstein,* der durch krystallinisches Cäment, mit den umgebenden Quarzkörnern optisch gleich orientirt, verkittet ist, so dafs die klastische Natur der Quarzkörnchen nur noch durch einen Körner und Cäment trennenden röthlichbraunen Staub, mit dem die ersteren oberflächlich gesprenkelt sind, erkennbar ist.

E. Vanden Broek (2) bespricht die Einwirkung der Atmosphärilien auf quarternäre Gesteine. Das „rothe“ und das „graue“ Diluvium sind zeitlich nicht verschiedene Sedimente, sondern es stellt das erstere ein oxydirtes thoniges, wenig sandiges, kalkfreies Auslaugungsresidiuum des ursprünglich kalkigen oder thonigsandigen grauen Diluviums dar.

Emanationen.

E. Finot (3) publicirt zwei Analysen (Nr. 1 und 2) des *Gases* der *Hundsgrotte (Grotto del Cane)* und berechnet hieraus,

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 210. — (2) Compt. rend. 84, 43. — (3) Im Ausz. Chem. News 35, 21.

dafs die beigemengte Luft (Nr. 3 und 4) reicher an Sauerstoff ist, als die der Atmosphäre (Nr. 5) :

	1.	2.	3.	4.	5.
CO_2	25,38	25,69	—	—	—
O	18,46	20,13	24,74	27,10	23,1
N	56,16	54,18	75,26	72,90	76,9

T. G. Young (1) fand dagegen 61,5 bis 71,0 Proc. CO_2 und die beigemengte Luft aus 20,25 O und 79,75 N bestehend.

Wasseruntersuchungen.

Bouquet de la Grye (2) beschreibt unter dem Namen *Pelometer* ein Instrument, das zur schnellen Bestimmung der Menge der im Wasser suspendirten Stoffe dienen soll. Es besteht aus einem V-förmigen dünnwandigen Glasgefäfs, dessen einer Schenkel mit Centimetereintheilung versehen ist. Die von unten nach oben dicker werdenden Flüssigkeitsschichten werden auf ihre Durchsichtigkeit mit in Glasgefäfsen aufbewahrten Probeflüssigkeiten von bekanntem Schlammgehalt verglichen, oder man bestimmt mittelst der Theilung den Punkt, an welchem eine Marke, die an der Rückwand des Gefäfses verschiebbar ist, aufhört, sichtbar zu sein. Die Marke ist ein 1 mm breiter weifser, von zwei 2 mm breiten schwarzen Streifen eingeschlossener Streifen auf Papier oder Porcellan. Nach dem Erfinder giebt das Instrument den Schlammgehalt im 1 bis zu 2 bis 5 mg Genauigkeit an.

A. T. Machattie (3) beobachtete einen dunkelgefärbten, theils schnee-, theils hagelartigen Niederschlag am 24. Februar 1868 zwischen 8 und 9 Uhr Abends zu London, Ontario, Westcanada, und erhielt Kunde, dafs dieselbe Erscheinung in Sarnia, einem 50 englische Meilen (80 km) von London entfernten Orte,

(1) Chem. News 26, 264. — (2) Compt. rend. 95, 778. — (3) Chem. News 25, 182.

um 7 Uhr früh des folgenden Tages beobachtet wurde. Ein Quadratyard ergab 5 Grains (1) eines dunkelgrauen bis schwarzen Pulvers, das sich unter dem Mikroskop als stark zersetzte pflanzliche Organismen und zwar vermuthlich Reste von Cerealien, herausstellte. Der Umstand, dafs der Boden in Canada schon monatelang vorher gefroren war und dafs der Schneefall bei heftigem Südoststurme eintrat, veranlafst den Beobachter, das Vaterland der Beimengung im südlichen Amerika zu suchen.

Nach L. Dieulafait (2) enthält das *Meerwasser Strontian* als Carbonat und als Sulfat. Bei freiwilliger oder künstlicher Verdunstung fällt es mit dem Calciumcarbonat und dem Gyps, während die Steinzalz- und Mutterlaugenabsätze frei davon sind. Aus dem Meerwasser geht und ging es in die Schalen der (recenten und fossilen), Conchylien über, die sich ebenso wie die Gypse verschiedener Formationen sämmtlich strontianhaltig erwiesen. Auch für alle Mineralquellen nimmt Dieulafait einen Gehalt an Strontium an (und weist ihn auch für einige nach), da nach Ihm die Mineralquellen ihren Salzgehalt hauptsächlich, ja in den meisten Fällen ausschliefslich Sedimentgesteinen verdanken, die als Absätze ehemaliger Meere sämmtlich strontianhaltig sind.

C. Schmidt (3) veröffentlicht eine Reihe vergleichender Analysen des Wassers verschiedener Meere :

1. Ostsee. — 2. Weifses Meer. — 3. Eismeer. — 4. und 5. Atlantischer Ocean. — 6. Malakkastrafse. — 7. Südchinesisches Meer. — 8. und 9. Indischer Ocean. — 10. Strafse von Bab el Mandeb. — 11. und 12. Rothes Meer. Die nähere Bezeichnung der ersteren Probe nach Länge und Breite ging verloren; doch ist aus der Zusammensetzung zu schliefsen, dafs der Schöpfort zwischen Bab el Mandeb und der Mitte des rothen Meeres liegt. — 13. Mitte des Suezcanales, Ismaila.

(1) Etwa 0,4 g auf den qm. — (2) Compt. rend. 84, 1303. — (3) Separatabdruck aus Mélanges phys. et chim. 10, 581.

A. Analysenresultate. — B. Gruppirung. In 1000 Theilen :

A.

	1.	2.	3.	4.	5.
Nördl. Breite . .	56°35′	66°25′	69°37′	61°1′	64°55′
Länge, östlich von Greenwich	17°30′	41°0′	34°0′	4°15′	3°15′
Spec. Gew. . . .	1,005711	1,022339	1,026596	1,025512	1,026840
Cl	3,9687	16,4054	19,2600	18,3497	19,3883
Br	0,0099	0,0402	0,0467	0,0480	0,0476
SO_3	0,4809	1,9141	2,2695	2,2484	2,2740
P_2O_5	0,0007	0,0101	0,0115	0,0118	0,0112
2 CO_2 [1])	0,0150	0,0413	0,0380	0,0309	0,0396
SiO_2	0,0028	0,0170	0,0176	0,0172	0,0149
O [2])	0,0990	0,3914	0,4621	0,4565	0,4632
Rb	0,0029	0,0121	0,0158	0,0187	0,0134
K	0,0688	0,2689	0,3079	0,3337	0,3106
Na	2,1990	9,0908	10,7919	10,1914	10,7837
Ca	0,1206	0,3926	0,4024	0,4048	0,4097
Mg	0,2541	1,0921	1,2615	1,2486	1,3060
Fe	0,0006	0,0010	0,0010	0,0011	0,0009
Summe :	7,2225	29,6770	34,3859	33,3558	35,0631

1) Kohlensäure der Dicarbonate. — 2) Sauersoff der als Oxysalze vorkommenden Metalle.

A.

	6.	7.	8.	9.
Nördl. Breite . . .	1,7°	7,4°	8,5°	12,0°
Länge, östlich von Greenwich . .	102,9°	106,4°	68,3°	52,2°
Spec. Gew.	1,021059	1,024183	1,027600	1,026753
Cl	15,5048	17,7800	20,3144	19,7514
Br	0,0370	0,0425	0,0485	0,0478
SO_3	1,8425	2,0730	2,3478	2,3384
P_2O_5	0,0033	0,0040	0,0022	0,0016
2 CO_2 [1])	0,0168	0,0147	0,0123	0,0164
SiO_2	0,0030	0,0032	0,0018	0,0021
O [2])	0,3720	0,4172	0,4720	0,3729
Rb	0,0087	0,0137	0,0150	0,0114
K	0,2633	0,3088	0,3459	0,2679
zu übertragen	18,0514	20,6571	23,5594	22,8099

1) Kohlensäure der Dicarbonate. — 2) Sauerstoff der als Oxysalze vorkommenden Metalle.

A.

	6.	7.	8.	9.
Nördl. Breite . . .	1,7°	7,4°	8,5°	12,0°
Länge, östlich von Greenwich . .	102,9°	106,4°	68,3°	52,2°
Uebertrag	18,0514	20,6571	23,5594	22,8099
Na	8,4520	9,8388	11,3816	10,9633
Ca	0,3317	0,3799	0,4576	0,3835
Mg	1,1272	1,2020	1,2809	1,3754
Fe	0,0031	0,0025	0,0014	0,0016
Summe :	27,9654	32,0803	36,6809	35,5337

A.

	10.	11.	12.	13.
Nördl. Breite . . .	12,8°	?	22,1°	—
Länge östlich von Greenwich .	48,8°	?	37,7°	—
Spec. Gew.	1,027778	1,029525	1,030208	1,033983
Cl	20,2488	21,6487	22,1075	23,3677
Br	0,0484	0,0517	0,0528	0,0678
SO_3	2,4545	2,5458	2,5844	3,2621
P_2O_5	0,0032	0,0019	0,0018	0,0021
2 CO_2 [1])	0,0282	0,0121	0,0097	0,0032
SiO_2	0,0052	0,0044	0,0032	0,0027
O [2])	0,4956	0,5108	0,5088	0,6446
Rb	0,0131	0,0120	0,0136	0,0187
K	0,2611	0,3675	0,3866	0,3269
Na	11,3974	11,9053	12,2495	15,9287
Ca	0,4382	0,3980	0,3504	0,5354
Mg	1,3235	1,5489	1,5488	1,8591
Fe	0,0017	0,0019	0,0019	0,0024
Summe :	36,7189	39,0080	39,7640	51,0264

[1]) Kohlensäure der *Dicarbonate*. — [2]) Sauerstoff der als Oxysalze vorkommenden Metalle.

B.

	1.	2.	3.	4.	5.
NaCl	5,5819	23,0763	27,3938	25,8700	27,3726
KCl	0,1311	0,5126	0,5869	0,6361	0,5921
RbCl	0,0041	0,0171	0,0224	0,0194	0,0190
Zu übertragen :	5,7171	23,6060	28,0031	26,5255	27,9837

B.

	1.	2.	3.	4.	5.
Uebertrag	5,7171	23,6060	28,0031	26,5255	27,9837
$CaSO_4$	0,3876	1,2634	1,2988	1,3195	1,3229
$MgSO_4$	0,3794	1,7564	2,2582	2,2083	2,2487
$MgCl_2$	0,6990	2,9060	3,1754	3,1625	3,3625
$MgBr_2$	0,0114	0,0462	0,0537	0,0552	0,0547
CaP_2O_6	0,0010	0,0141	0,0166	0,0165	0,0156
CaC_2O_5	0,0230	0,0651	0,0597	0,0478	0,0625
FeC_2O_5	0,0017	0,0028	0,0028	0,0031	0,0026
SiO_2	0,0023	0,0170	0,0176	0,0172	0,0149
Summe :	7,2225	29,6770	34,8859	33,3556	35,0681

B.

	6.	7.	8.	9.
NaCl	21,4550	24,9747	28,8911	27,8287
KCl	0,5028	0,5886	0,6592	0,5107
RbCl	0,0123	0,0194	0,0212	0,0161
$CaSO_4$	1,1065	1,2709	1,5382	1,1828
$MgSO_4$	1,7874	1,9881	2,1637	2,3775
$MgCl_2$	3,0229	3,1566	3,3268	3,5312
$MgBr_2$	0,0425	0,0489	0,0558	0,0550
CaP_2O_6	0,0046	0,0056	0,0031	0,0028
CaC_2O_5	0,0195	0,0175	0,0165	0,0227
FeC_2O_5	0,0089	0,0068	0,0040	0,0046
SiO_2	0,0030	0,0032	0,0018	0,0021
Summe	27,9654	32,0803	36,6809	35,5337

B.

	10.	11.	12.	13.
NaCl	23,9312	30,2205	31,0944	40,4336
KCl	0,4977	0,7005	0,7369	0,6231
PbCl	0,0185	0,0170	0,0192	0,0265
$CaSO_4$	1,4552	1,3372	1,1791	1,3598
$MgSO_4$	2,3977	2,6380	2,7612	3,2231
$MgCl_2$	3,3097	4,0090	3,8904	4,7632
$MgBr_2$	0,0557	0,0595	0,0607	0,0779
CaP_2O_6	0,0045	0,0026	0,0025	0,0029
CaC_2O_5	0,0331	0,0140	0,0111	0,0072
FeC_2O_5	0,0054	0,0053	0,0053	0,0069
SiO_2	0,0052	0,0044	0,0032	0,0027
Summe :	31,7139	39,0080	39,7640	51,0264.

C. Schmidt (1) publicirt ferner Analysen des Wassers des *Kaspisees* und des *Karabugas* (2). Die unten für das erstere gegebenen Zahlen sind Mittelwerthe aus fünf Proben, die an verschiedenen Stellen und in verschiedener Tiefe geschöpft worden waren, unter einander übrigens nicht wesentlich differiren. So schwankt beispielsweise Chlor zwischen 5,3784 und 5,6065, Schwefelsäure zwischen 2,5621 und 2,6221, die Summe zwischen 12,8349 und 13,3203. Das Wasser des Karabugas hatte als besten Beweis seiner hohen Concentration in den Probeflaschen 2 bis 3 cmm grofse Würfel reinen Steinsalzes abgesetzt.

A. sind die direct gefundenen, B. die gruppirten Werthe.

In 1000 Theilen :

A.

	Cl	Br	SO_3	P_2O_5	$2\,CO_2$ [1]	SiO_2
1.	5,4405	0,0071	2,5866	0,0014	0,0693	0,0024
2.	151,951	0,169	41,290	—	—	—

	O [2]	Rb	K	Na	Ca	Mg
1.	0,5801	0,0024	0,0708	3,1974	0,2965	0,7727
2.	8,258	0,177	5,228	82,810	—	45,118

	Fe	Summe	Spec. Gew.
1.	0,0005	12,9772	1,011057
2.	—	284,996	1,262170.

[1]) Kohlensäure der Dicarbonate. — [2]) Sauerstoff der in den Salzen enthaltenen Metalle.

B.

	CaC_2O_5	FeC_2O_5	CaP_2O_6	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$MgBr_2$
1.	0,1123	0,0014	0,0021	0,9004	3,0856	0,0081
2.	—	—	—	—	61,935	0,193

	$MgCl_2$	NaCl	KCl	RbCl	SiO_2	Summe
1.	0,6115	8,1168	0,1389	0,0034	0,0024	12,9772
2.	129,877	83,284	9,956	0,251	—	284,996.

C. Schmidt (3) analysirte weiter das Wasser des *Baikal-*

(1) Separatabdruck aus Mélanges phys. et chim. **10**, 525. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1284. — (3) Separatabdruck aus Mélanges phys. et chim. **10**, 673.

sees, im April 1877 unter 51°40′ nördlicher Breite und 103°46′ östlicher Länge von Greenwich, 2 km vom Ufer in einer Tiefe von 20 m unter der Eisdecke geschöpft. Die Resultate der Analyse und der Vergleich mit der Zusammensetzung anderer Seewässer ergeben, daſs der Baikalsee ein alpiner Süſswassersee ist.

A. Analysenresultate; B. Gruppirung.

In 1 Million Theilen:

A.		B.	
Cl	1,685	K_2SO_4	6,428
SO_3	3,979	Na_2SO_4	1,078
N_2O_5	0,124	NaCl	2,780
P_2O_5	0,369	$Na_2N_2O_6$	0,195
2 CO_2 [1])	50,398	$Na_2C_2O_5$	8,301
SiO_2	1,398	$(NH_4)_2C_2O_5$	0,210
O [2])	10,018	CaP_2O_8	0,515
K	2,378	CaC_2O_5	57,782
Na	4,039	MgC_2O_5	13,180
NH_4	0,054	FeC_2O_5	2,003
Ca	16,142	SiO_2	1,398.
Mg	2,462		
Fe	0,701.		

Summe der Mineralsalze	93,747
Freie Kohlensäure	6,888
Pflanzenreste	11,974
Spec. Gew.	1,0001081.

[1]) Kohlensäure der Dicarbonate. — [2]) Sauerstoff der als Oxysalze auftretenden Metalle.

Derselbe Analytiker (1) fand in dem Wasser des *Kukunorsees* die unten angegebenen Mengen von Salzen. Der durch tiefblaue Farbe ausgezeichnete See liegt 3200 m über dem Meere unter 36°42′ bis 37°18′ nördlicher Breite und 98°47′ bis 100° östlicher Länge von Greenwich in Thibet.

A. Analysenresultate; B. Gruppirung.

In 1000 Theilen:

(1) Separatabdruck aus Mélanges phys. et chim. 10, 565.

A.		B.	
Cl	4,2889	CaC_2O_5	0,6804
Br	0,0039	MgC_2O_5	0,6598
SO_3	1,5920	FeC_2O_5	0,0053
P_2O_5	0,0020	CaP_2O_8	0,0028
$2\,CO_2$	0,8721	$MgSO_4$	0,9324
SiO_2	0,0089	Na_2SO_4	1,7241
O	0,4780	$MgBr_2$	0,0045
Rb	0,0039	NaCl	6,9008
K	0,1159	KCl	0,2209
Na	3,2777	RbCl	0,0055
Ca	0,1896	SiO_2	0,0098.
Mg	0,3108		
Fe	0,0017.		

Summe der Bestandtheile 11,1463.

C. Schmidt (1) stellt ferner die Resultate von fünfzehn Analysen zusammen, die sich auf das Wasser von *Seen* beziehen, welche längs der sogenannten *Bittersalzlinie (Gorkaja Linja)* von Omsk bis Petropawlowsk und der *sibirischen Kosakenlinie* von Petropawlowsk bis Präsnowskaja gelegen sind. Eine beigegebene Karte orientirt über die nähere Lage der Seen.

1. See Woltschji Redut (Wolfsschanze), 97 km von Omsk. — 2. See an der Station Nikolajewskaja, 119 km westlich von Omsk. — 3. und 4. Seen an der Station Tschistoje, 179 km westlich von Omsk. — 5. See an der Station Gankina, 227 km westlich von Omsk. — 6. See bei der Station Poludennaja, 240 km westlich von Omsk. — 7. See bei der Station von Ssenscharskaja, 400 km von Omsk. — 8. See bei der Station Nowo-Rybinsk, 431 km von Omsk. — 9. See Sseinda-Kul unweit Taintscha-Kul. — 10. See Kok-Kul in der Nähe des vorigen. — 11. See Kara-Kul (schwarzer See) in der Nähe der vorigen. — 12. See Schtschita bei der Station Präsnowskaja, 460 km von Omsk. — 13. See Dolgoje (langer See) beim gleichnamigen Dorfe, 511 km von Omsk. — 14. See Gorkoje, 520 km von Omsk. — 15. See Prämoje, vom vorigen nur durch die Heerstraße getrennt.

Im Folgenden sind die Seen nach ihrem Gehalte an festen Stoffen geordnet und zwar theilt sie Schmidt in : I. Bittersalzseen mit 12 bis 30 Prom. Salzgehalt; II. verdünnte Bittersalzseen mit 3 bis 7 Prom.; III. verdünnte Sodawasserseen mit 1 bis 2 Prom.; IV. Süfswasserseen mit 0,3 bis 0,9 Prom.

(1) Separatabdruck aus Mémoires de l'académie de St. Pétersbourg [illegible], 1.

A. gefundene; B. gruppirte Werthe.

In 1000 Theilen:

A.

	Cl	Br	SO_3	$2CO_2$ [1])	X [2])	O [3])	K [4])	Na	Ca	Mg	Fe
I. 3 =	18,1109	0,0133	4,5621	0,5197	0,0115	1,0069	0,1080	3,0560	0,8764	1,1929	0,0074
14 =	11,9967	0,0144	1,6088	0,2424	0,0708	1,1785	0,8258	6,7259	0,6145	0,2807	0,0089
1 =	6,7406	0,0076	2,3151	0,2311	0,1868	0,5059	0,0875	8,8966	0,5455	0,6705	0,0075
5 =	5,7508	0,0064	1,0854	0,7698	0,0840	0,8568	0,0811	8,4919	0,1964	0,5858	0,0087
II. 12 =	2,6898	0,0029	0,5584	0,9245	0,1129	0,2787	0,0214	1,9194	0,0526	0,2700	0,0097
10 =	2,3268	0,0027	0,3000	0,5704	0,0798	0,1629	0,0706	1,4019	0,0881	0,2294	0,0066
6 =	1,8835	0,0021	0,4905	0,2062	0,0139	0,1855	0,0254	1,0474	0,1468	0,1994	0,0019
11 =	1,5599	0,0018	0,2717	0,5504	0,0105	0,1545	0,0267	1,0237	0,0622	0,1805	0,0018
III. 2 =	0,2960	0,0008	0,0190	0,5270	0,1314	0,0996	0,0908	0,1850	0,1617	0,0244	0,0098
7 =	0,2629	0,0008	0,0178	0,5814	0,0029	0,1002	0,0516	0,3867	0,0182	0,0366	0,0011
9 =	0,2652	0,0004	0,0685	0,4018	0,0431	0,0857	0,0150	0,2809	0,0514	0,0347	0,0046
IV. 13 =	0,1459	0,0002	0,0161	0,3794	0,0067	0,0722	0,0428	0,1112	0,0655	0,0461	0,0030
8 =	0,1622	0,0002	0,0151	0,2832	0,0247	0,0546	0,0565	0,0970	0,0604	0,0308	0,0042
15 =	0,0428	Spur	0,0059	0,2390	0,0837	0,0446	0,0320	0,0530	0,0188	0,0301	0,0060
4 =	0,0330	Spur	0,0159	0,1190	0,0088	0,0247	0,0672	0,0285	0,0096	0,0078	0,0046

Summe: I. 3 = 29,4651; 14 = 28,0019; 1 = 15,0997; 5 = 12,2602;
II. 12 = 6,7848; 10 = 5,2337; 6 = 4,1521; 11 = 3,8437;
III. 2 = 1,5445; 7 = 1,3597; 9 = 1,2468;
IV. 13 = 0,8891; 8 = 0,7889; 15 = 0,5559; 4 = 0,3141.

[1]) Kohlensäure der Dicarbonate. — [2]) Kieselsäure, Phosphorsäure, Silicate und Phosphate. — [3]) Sauerstoff der als Sulfate und Carbonate auftretenden Metalle. — [4]) Mit Spuren von Rubidium, das letztere nur in Nr. 14 wägbar = 0,0005 Prom.

B.

		$CaSO_4$	$MgSO_4$	KCl [1]	NaCl	NaBr	$MgCl_2$	$MgBr_2$
I.	3 =	2,9798	4,2139	0,2059	20,4496	—	0,8289	0,0153
	14 =	2,0893	0,5622	0,7466	18,9569	—	0,2047	0,0166
	1 =	1,8547	1,8361	0,0715	9,8911	—	0,9531	0,0087
	5 =	0,6679	1,0381	0,0592	8,8637	—	0,4688	0,0074
II.	12 =	0,1790	0,6721	0,0408	4,3230	0,0037	—	—
	10 =	0,2824	0,2008	0,1347	3,5587	—	0,1418	0,0031
	6 =	0,4974	0,2968	0,0484	2,6587	—	0,3335	0,0024
	11 =	0,2115	0,2209	0,0508	2,5341	0,0028	—	—
III.	2 =	0,0323	—	0,1722	0,8583	0,0004	—	—
	7 =	0,0303	—	0,0984	0,3566	0,0004	—	—
	9 =	0,1079	—	0,0286	0,4152	0,0005	—	—
IV.	13 =	0,0274	—	0,0815	0,1768	0,0008	—	—
	8 =	0,0257	—	0,1078	0,1831	0,0008	—	—
	15 =	0,0100	—	0,0609	0,0228	Spur	—	—
	4 =	0,0270	—	0,0694	—	Spur	—	—

[1]) Sammt RbCl, das nur in Nr. 14 = 0,0007 Prom. wägbar.

		$K_2C_2O_5$	$Na_2C_2O_5$	CaC_2O_5	MgC_2O_5	FeC_2O_5	X [1])	Summe:
I.	3 =	—	—	—	0,7389	0,0213	0,0115	29,4651
	14 =	—	—	—	0,3437	0,0111	0,0708	23,0019
	1 =	—	—	—	0,3264	0,0218	0,1368	15,0997
	5 =	—	—	—	1,1104	0,0107	0,0340	12,2602
II.	12 =	—	0,7026	—	0,7229	0,0278	0,1129	6,7848
	10 =	—	—	—	0,8169	0,0160	0,0798	5,2337
	6 =	—	—	—	0,2957	0,0053	0,0139	4,1521
	11 =	—	0,0815	—	0,7270	0,0051	0,0105	3,8437
III.	2 =	—	0,1488	0,5479	0,1302	0,0280	0,1314	1,5445
	7 =	—	0,6394	0,0384	0,1952	0,0031	0,0029	1,3597
	9 =	—	0,3820	0,0710	0,1849	0,0131	0,0431	1,2463
IV.	13 =	—	0,1352	0,2067	0,2461	0,0084	0,0067	0,8891
	8 =	—	0,0808	0,1903	0,1642	0,0120	0,0247	0,7889
	15 =	—	0,1435	0,0578	0,1606	0,0171	0,0837	0,5559
	4 =	0,0715	0,0768	0,0059	0,0416	0,0131	0,0088	0,3141

[1]) Kieselsäure, Phosphorsäure, Silicate und Phosphate.

Aus der nächsten Umgegend von Omsk wurden noch die Absätze zweier Seen untersucht. Die Salze waren dem Analytiker in feuchtem, halbausgetrocknetem Zustande zugesandt worden:

A. gefundene, B. gruppirte Werthe.
In 100 Theilen :

	A.	
	1.	2.
Cl	34,405	16,184
Br	0,081	0,098
SO_3	13,115	16,298
CO_2	—	11,914
P_2O_5	Spur	0,013
SiO_2	0,003	0,002
O[1])	2,623	7,597
K	0,003	0,034
Na	20,400	31,874
Ca	0,006	0,091
Mg	4,964	0,224
Fe	Spur	0,003
H_2O	24,398	15,668
Summe	100	100.

	B.	
	1.	2.
K_2SO_4	0,008	0,076
Na_2SO_4	23,288	28,887
KCl	—	—
NaCl	32,607	26,704
NaBr	—	0,126
$CaCl_2$	0,016	—
$MgCl_2$	19,587	—
$MgBr_2$	0,093	—
Na_2CO_3	—	27,518
$Ca_3P_2O_8$	—	0,028
$CaCO_3$	—	0,202
$MgCO_3$	—	0,785
$Fe_2O_3+SiO_2$	0,003	0,006
H_2O	24,398	15,668
Summe	100	100.

[1]) Sauerstoff der in den Oxysalzen enthaltenen Metalle.

Aufserdem Spuren von Rb.

H. Le Chatelier (1) behandelt die *Schotts* von Algerien. Die Schotts sind sumpfige Seen oder vegetationslose Steppen, welche zum Theil mit einer dünnen Salzkruste bedeckt sind. Sie ziehen sich in dem tiefsten Theile eines Ostwest orientirten Thales hin, das südlich von dem Gebirge Dschebel Aures in Algerien und Tunesien verläuft. Der Boden ist ein sehr durchlässiger Gypssand, in welchem das Wasser unterirdischer Wasserläufe durch Capillarität in die Höhe steigt. Es sind die Schotts keine auf Algerien und Tunesien beschränkte Erscheinung. Sie kommen vielmehr in ganz Nordafrika vor und finden in den ägyptischen Natronseen ihre Analogieen. Der Salzabsatz ist nach physikalischen und chemischen Eigenschaften verschieden. In den feuchtesten Strecken setzt sich einige mm dick und vollkommen weifs Chlornatrium ab, an weniger feuchten Stellen

(1) Compt. rend. 84, 396.

bildet sich eine harte, beim Betreten krachende Kruste; an ganz trockenen Orten entsteht eine graue aschenähnliche, stäubende Erde, die viel Natriumsulfat neben Chlornatrium enthält. Die chemische Untersuchung der Absätze ergab neben Chlornatrium Natriumsulfat in wechselnden Mengen (0 bis 63 Proc.). Die beigemengten erdigen Bestandtheile sind Quarzsand mit Gyps und Kalkspath. Die als analoge Erscheinungen beigezogenen Natronseen Aegyptens sind wasserarme (höchstens 0,5 m tiefe), in der warmen Jahreszeit vollkommen austrocknende Wasserbecken, deren bis zu 1 dm dicke Salzschicht neben Chlornatrium und Natriumcarbonat 2 bis 26 Proc. Natriumsulfat enthält. Das Fehlen des Carbonats in den Salzen der Schotts erklärt sich nach dem Verf. durch das gleichzeitige Auftreten des Gypses, der beim Auflösen das kohlens. Natrium zersetzt. Mengt man das Salz der ägyptischen Seen mit Gyps, so ergiebt die Analyse ebenfalls nur Natriumsulfat. Die Bildung der Salze der Schotts wird auf Wechselwirkung zwischen dem Gypse des Bodens und zugeführtem, den benachbarten Bergen entstammendem Chlornatrium zurückgeführt, wobei das sich bildende Chlorcalcium versinkt; ein Procefs, der sich nur bei bestimmter Temperatur und einem gewissen Feuchtigkeitsgrade vollziehen kann. Auf präexistirendes Meer würden demnach die Absätze der Schotts nicht hinweisen.

W. Rullmann (1) liefert Partialanalysen des Wassers der *Fulda* und zweier Bäche aus der Nähe von Fulda.

C. Schmidt (2) untersuchte das Wasser des Flusses *Om*, oberhalb der Stadt Omsk geschöpft :

A. gefundene, B. gruppirte Werthe.

In 1000 Theilen :

(1) Arch. Pharm. [3] **19**, 150. — (2) Separatabdruck aus Mémoires de l'académie de St. Pétersbourg **29**, 1.

A.		B.	
Cl	0,0569	$CaSO_4$	0,0184
SO_3	0,0079	KCl	0,0289
2 CO_2	0,2910	NaCl	0,0751
X[1])	0,0289	$Na_2C_2O_5$	0,0418
O[2])	0,0545	CaC_2O_5	0,1656
K	0,0125	MgC_2O_5	0,2291
Na	0,0428	FeC_2O_5	0,0127
Ca	0,0499	X[1])	0,0289
Mg	0,0480	Summe	0,5918.
Fe	0,0044		
Summe	0,5918.		

[1]) Kieselsäure, Silicate und Phosphate. — [2]) Sauerstoff der Metalle der Sulfate und Carbonate.

Außerdem Spuren von Rb.

F. Dohrandt nnd C. Schmidt (1) veröffentlichen Untersuchungen über die Wassermenge und den Suspensionsschlamm des *Amu-Darja* in seinem Unterlaufe. Als Unterlage dienten Messungen, die von Anfang October 1874 bis Ende September 1875 angestellt wurden. Die Analyse des Suspensionsschlammes ergab :

H_2O[1])	H_2O[2])	$CaCO_3$	$Ca_3P_2O_8$	X[3])	Summe
1,371	1,301	18,395	0,373	78,560	100.

[1]) Bei 160°. — [2]) Bei 160° noch gebunden. — [3]) Silicat- und Quarzstaub.

Der zuletzt aufgeführte Posten der vorigen Analyse bestand des Näheren aus :

Rb_2O	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Mn_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	X[1])
0,076	2,064	1,538	0,529	2,462	0,219	4,676	16,608	50,398.

[1]) Kieselsäure, Spur von Titansäure, Quarzstaub.

In Anbetracht der Wassermenge liefert der Amu-Darja jährlich 89345 Mill. kg Suspensionsschlamm in den Aralsee ab. Aus den Untersuchungen über Wassermenge des Flusses, Regenmenge und Verdunstungsgröfse des Aralsees entnehmen wir die Notiz, dafs der Spiegel des letzteren noch gegenwärtig sinkt und zwar

(1) Mémoires de l'académie de St. Pétersbourg **25**, 1.

speciell in dem Untersuchungsjahr 1874 bis 1875 annähernd 70 mm.

E. Plauchud (1) behandelt die Bildung der natürlichen *Schwefelwasser*. Die Beobachtungen, welche der Verfasser an einer Schwefelquelle 6 km von Forcalquier, Departement Basses-Alpes, anstellte, führten Ihn zu Experimenten, welche beweisen sollen, daſs sich die Schwefelquellen durch Reduction verschiedener Sulfate bilden, aber nur bei Anwesenheit lebender Organismen, die als eine Art Ferment wirken. Zu dem Zwecke setzte Er Gypswasser theils der Einwirkung von Pflanzendetritus, theils der von Conferven aus, wie sie in der oben genannten Quelle vorkommen. Von den mit Conferven versetzten Gläsern wurde ein Theil drei Minuten lang ausgekocht und nach der Abkühlung hermetisch verschlossen. Weder diese noch die mit abgestorbener organischer Materie gefüllten Gläser lieſsen selbst nach Monaten Geruch von Schwefelwasserstoff erkennen, nur diejenigen, in denen sich lebende Conferven befanden. Brachte man in die vorher todten Gypswässer Conferven, so zeigten auch sie sehr bald den charakteristischen Geruch. Der Verfasser giebt zu, daſs es noch andere Wege der Entstehung von Schwefelwässern geben könne, wie ja auch die Bildung der Essigsäure nicht allein an das Auftreten von Organismen geknüpft sei.

R. Fresenius (2) unterwarf die warme Quelle von *Aſsmannshausen* einer eingehenden Untersuchung. Die seit alten Zeiten bekannte Quelle entsprang früher im Rheine selbst, liegt jetzt aber in einem durch Senkung des Wasserspiegels und durch Anschwemmungen trocken gelegten Territorium und konnte erst in einer Tiefe von etwa 10 m unter dem Pegel des Binger Loches in einem dem Thonschiefer eingelagerten Quarzite vollkommen sicher vor dem Eindringen wilder Wässer gefaſst werden. Besonders charakteristisch ist der durch mehrere unter

(1) Compt. rend. 84, 235. — (2) J. pr. Chem. [2] 16, 278.

einander übereinstimmende Analysen constatirte hohe Lithiumgehalt.

Unter A. sind die kohlens. Salze als Carbonate, unter B. als Dicarbonate berechnet.

In 1000 Theilen :

		A.	B.
(Doppelt-)kohlens.	Natron	0,097486	0,187921
"	Lithion	0,017460	0,027886
"	Kalk	0,122307	0,176122
"	Baryt	0,000989	0,001210
"	Strontian	0,001978	0,002568
"	Magnesia	0,040066	0,061053
"	Eisenoxydul	0,002239	0,003088
"	Manganoxydul	0,001326	0,001833
Schwefels. Kali		0,043068	0,043068
Chlorkalium		0,004522	0,004522
Chlornatrium		0,571764	0,571764
Bromnatrium		0,000571	0,000571
Jodnatrium		0,000004	0,000004
Phosphors. Natron		0,000301	0,000301
Kieselsäure		0,031589	0,031539
	Summe	0,935620	1,063400
Kohlensäure der Dicarbonate		0,127780	—
Freie Kohlensäure		0,185800	0,185800
	Summe	1,249200	1,249200.

Auf Volumina berechnet beträgt die freie Kohlensäure 104,78 ccm, die freie und halbgebundene Kohlensäure 176,83 ccm auf 1000 ccm Wasser bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand. In unwägbaren Mengen wurden gefunden : Rb, Cs, H_4N, Al_2O_3, B_2O_3, N, N_2O_5, organische Substanzen. Bei längerem Stehen an der Luft setzen sich geringe Mengen Eisenhydrate ab.

Spec. Gew. = 1,000882 bei 15°; Temp. = 31,1° bei 21,2° Lufttemperatur.

R. Bender (1) stellt einige Notizen über die Mineralquellen der Umgebung des *Laacher Sees* unter Reproduction Fresenius'scher Analysen zusammen.

(1) Arch. Pharm. [3] **11**, 50.

R. Fresenius (1) und H. Vohl (2) setzen die Debatte über den Gehalt der *Birresborner* Quelle an Schwefelwasserstoff fort (3).

F. Fischer (4) publicirt Partialanalysen der Trinkwässer der Stadt *Lauterberg* am Harz.

A. v. Lösecke (5) untersuchte die Brunnenwässer des *Herzogthums Meiningen* auf ihren Gehalt an Kalk, Schwefelsäure, Chlor, Salpetersäure, Ammoniak und organischer Substanz. Behufs oberflächlicher Entscheidung über die Güte der Wässer stellte Er Normalwässer dar, welche die betreffenden Stoffe in zulässigem Maximum enthielten und verglich die Reactionen derselben mit denen der zu untersuchenden Proben. Ergaben sich bei den letzteren stärkere Reactionen, so wurde zur quantitativen Bestimmung des bestreffenden Bestandtheils geschritten.

W. Gintl (6) analysirte zwei zu Neudorf bei Petschau, Böhmen, aus Serpentin entspringende Quellen.

A. die kohlens. Salze als Carbonate, B. als Dicarbonate berechnet.

In 10000 Theilen :

	1.		2.	
	A.	B.	A.	B.
Kieselsäure	0,6181	0,6181	0,6976	0,6976
Kaliumsulfat	0,0975	0,0975	0,1128	0,1128
Natriumsulfat	0,0446	0,0446	0,0024	0,0024
Natriumchlorid	0,0172	0,0172	0,0189	0,0189
Natriumcarbonat	0,0364	0,0515	0,1544	0,2185
Calciumcarbonat	0,2439	0,3512	0,6922	0,9969
Magnesiumcarbonat	1,7965	2,7376	3,2747	4,9901
Manganocarbonat	0,0436	0,0603	0,0646	0,0692
Ferrocarbonat	0,0868	0,1190	0,0371	0,0511
Calciumphosphat	0,0149	0,0149	0,0125	0,0125
Eisenoxyd	—	—	0,0466	0,0466
Summe	2,9994	—	5,1137	—
Direct bestimmt	2,8238	—	4,6674	—
Kohlensäure, freie	15,5486	15,5486	11,9378	11,9378
Kohlensäure, halbgeb.	1,1129	—	2,1227	—

(1) Ber. 1877, 688. — (2) Ber. 1877, 1214. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 1306 [Text und Anmerkung (1)]. — (4) Dingl. pol. J. 226, 302. — (5) Arch. Pharm. [3] 11, 1. — (6) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 75, 419.

Außerdem Spuren von Al_2O_3, SrO, Li_2O, H_3N, N, O und organischen Substanzen.

Die freie Kohlensäure auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und 711 mm Druck bei 1. = 8646,775 ccm, bei 2. = 6662,397 ccm in 10 l.

Spec. Gew. 1. = 1,00068 bei 20,5°; 2. = 1,00078 bei 20,5°; Quellentemperatur 1. = 7,2°; 2. = 8°.

E. Ludwig (1) untersuchte die jodhaltige Salzsoole von *Darkau*, Oesterreich. Schlesien. Es ist dieselbe Quelle, welche J. Barber (2) 1869 unter dem Namen der Quelle von *Roy*, einem Nachbarorte Darkau's, beschrieb. Ein Vergleich der beiden Analysen ergiebt, daſs sich die Zusammensetzung der Quelle in der Zwischenzeit nicht geändert hat.

In 10000 Theilen :

A.		B.	
Kohlensäureanhydrid	1,5230	Chlorkalium	1,2833
Kieselsäureanhydrid	0,1225	Chlornatrium	220,4785
Borsäureanhydrid	0,1485	Chlorlithium	0,2829
Jod	0,2256	Chlorbaryum	0,2827
Brom	1,0970	Chlorammonium	1,7788
Chlor	158,1420	Chlorcalcium	19,2277
Kalium	0,6718	Chlormagnesium	6,5928
Lithium	0,0466	Brommagnesium	1,2615
Natrium	86,6819	Jodmagnesium	0,2469
Ammoniak	0,5770	Bors. Magnesium	0,2665
Calcium	6,9289	Kohlens. Magnesium	2,8142
Baryum	0,1583	Kohlens. Eisen	0,0861
Magnesium	2,5862	Organische Substanz	0,6264
Eisen	0,0416	Freie Kohlensäure	0,2781.
Organische Substanz	0,6264		
Summe (berechnet)	254,0414		
Spec. Gewicht	1,01865		
Temperatur	11,75°.		

Außerdem Spuren von Strontium und salpetriger Säure.

Ferner wurden die durch Auskochen des Wassers (Nr. 1) gewonnenen und die der Quelle frei entsteigenden Gase (Nr. 2

(1) Min. Mitth. 1876, 119. — (2) Vgl. JB. f. 1869, 1288.

und 3) analysirt. An ersteren lieferten 10 l Wasser 305,92 ccm Gas von der Quellentemperatur und 760 mm Druck.

	1.	2.	3.
Kohlensäure	25,64	0,74	0,55
Grubengas	51,74	95,78	95,71
Stickstoff	22,62	3,53	3,74.

H. Weidel und G. Goldschmiedt (1) fanden in dem Säuerling von *O Tura*, Ungarn, außer Spuren von Phosphorsäure, organischer Substanz und Ammoniak :

In 10000 Theilen :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
0,1402	0,0068	0,0374	2,4450	0,5560	0,0087	1,3324

SO_3	Cl	CO_2 [1])	X [2])	Spec. Gew.	Temp.
0,0046	0,2879	10,8540	8,0490	1,00107 [3])	10°.

[1]) Gesammtmenge. — [2]) Feste Bestandtheile. — [3]) Bei 22,9°.

Hiernach werden die Bestandtheile, wie folgt, gruppirt :

K_2SO_4	KCl	NaCl	Na_2CO_3	$MgCO_3$	$CaCO_3$
0,0100	0,0044	0,4710	1,8512	1,1576	4,3660

$FeCO_3$	Al_2O_3	SiO_2	X [1])	CO_2 [2])	CO_2 [3])
0,0602	0,0068	0,1402	8,0669	3,3138	4,2264.

[1]) Feste Bestandtheile. — [2]) Halbgebunden. — [3]) Frei.

100 Vol. der der Quelle entsteigenden Gase enthielten : 9,86 Vol. Kohlensäure, 86,51 Vol. Stickstoff und 3,42 Vol. Sauerstoff.

C. Schmidt (2) untersuchte die Mineralquelle Kissela Woda bei Arandjelowatz, Bezirk Krakujewatz, Serbien.

A. gefundene, B. gruppirte Werthe.

In 1000 Theilen :

A.

SO_3	Cl	Br	P_2O_5	H_2S	S [1])	$2CO_2$ [2])
0,01393	0,01067	0,00008	0,00130	0,00032	0,00030	1,50752

O [3])	SiO_2	Rb	K	Na	Li	Ca
0,27718	0,08728	0,00177	0,03585	0,63490	0,00007	0,10348

Mg	Fe	Summe	CO_2 [4])	Summe	Spec. Gew.
0,01387	0,00384	2,69236	1,33162	4,02398	1,002490.

[1]) Schwefel des KHS. — [2]) Kohlensäure der Dicarbonate. — [3]) Sauerstoff der als Sulfate u. s. w. vorkommenden Metalle. — [4]) Freie Kohlensäure.

Außerdem Spuren von N_2O_5, NH_3 und Mn.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 74, 891. — (2) Separatabdruck aus Mélanges phys. et chim. 10, 687.

B.

Rb_2SO_4	K_2SO_4	KCl	KBr	$K_4P_2O_7$	KHS
0,00277	0,02853	0,02244	0,00012	0,00302	0,00135

$K_2C_2O_5$	$Na_2C_2O_5$	$Li_2C_2O_5$	CaC_2O_5	MgC_2O_5
0,02112	2,06765	0,00059	0,37254	0,07398

FeC_2O_5	SiO_2	Summe	CO_2[1])	Summe	Temperatur
0,01097	0,08728	2,69236	1,33162	4,02398	12° bis 17°.

1) Freie Kohlensäure.

Garrigou (1) dampfte grofse Mengen (0,5 bis 1 cbcm) des Wassers der *Felsenquelle* (source du Rocher) zu *Saint-Nectaire-le-Haut*, Puy de Dome, ein, um auch die in nur geringeren Mengen auftretenden Stoffe bestimmen zu können. So wurden nachgewiesen : Kobalt, Nickel, Kupfer, Blei, Silber, Quecksilber, Arsen, Antimon, Zinn (zusammen geschätzt auf 0,0080 Prom.), Zink (0,0005 Prom.), Mangan (0,0057 Prom. Oxyd), deutliche Spuren von Phosphorsäure, Salpetersäure, Borsäure, Strontian und Baryt, schwache von Chrom und Beryllium. Im Uebrigen wurde gefunden :

In 1000 Theilen :

CO_2	SO_3	SiO_2	Cl	J	Na_2O	K_2O
1,8878	0,2658	0,2458	1,0992	0,0002	2,9999	0,1069

Li_2O	NH_3	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	X[1])
0,0213	0,0005	0,2068	0,1225	0,0096	0,0118	0,0580.

1) Organische Substanz.

C. Meymott Tidy (2) publicirt die Resultate der Controle der *Londoner* Trinkwässer in den Monaten Januar, März, Mai, Juni, Juli, September, October und November 1877 (3).

J. Barnes und H. Grimshaw (4) bestimmten die Hauptbestandtheile der *Holy Well* von *Humphrey Head* bei Grange-over Sands, North Lancashire. Die Werthe der Analyse, zu der das Wasser am 29. August 1875 geschöpft wurde, weichen nicht unbeträchtlich, namentlich hinsichtlich des Kaliumgehalts,

(1) Compt. rend. **84**, 963. — (2) Chem. News **35**, 125, 165, 277; **36**, 23, 102, 175, 248, 267. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 1305. — (4) Chem. News **35**, 7.

von einer älteren, von T. E. Thorpe (1) ausgeführten derselben Quelle ab.

A. Originalzahlen : Grains in der Gallone. B. Umgerechnet : g in 10 l.

	SiO_2	SO_3	CaO	MgO	Mg	Cl	K Na	Summe
A.	0,42	70,50	42,50	4,89	9,37	231,70	150,92	510,30
B.	0,06	10,07	6,07	0,70	1,34	33,10	21,56	72,90.

Hieraus berechnen die Verfasser :

	SiO_2	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	NaCl	KCl	Summe
A.	0,42	103,21	14,68	37,07	270,03	84,90	510,31
B.	0,06	14,73	2,10	5,30	38,58	12,13	72,90.

Aufserdem Spuren von Al und Fe. — Spec. Gew. = 1,00579 bei 15°.

Controlbestimmungen an Wasserproben, die am 20. August 1876 geschöpft wurden, ergaben für Cl 233,10 (resp. 33,30) und für den Totalrückstand 514,64 (resp. 73,52).

J. T. Dunn (2) fand Absätze aus den Grubenwässern der *Jane Grube*, Walker, Northumberland, aus etwa 90 Proc. $BaSO_4$, 8 Proc. $SrSO_4$, 1 Proc. $CaSO_4$, im Uebrigen aus SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 zusammengesetzt. Das Wasser, aus dem sich der Absatz gebildet hatte, enthielt Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3, SO_3, $CaCO_3$, KCl und NaCl, zusammen etwa 800 Grains in der Gallone (114 g in 10 l); dagegen konnte, obgleich 2 Gallonen eingedampft wurden, kein Baryum und Strontium in demselben nachgewiesen werden.

C. G. Wheeler (3) fand in einer zu Heilzwecken benutzten Quelle zu *Grand Haven*, Michigan, aufser Spuren von Mangan, Borsäure, Salpetersäure und Ammoniak :

A. Originalzahlen, Grains in der Imperial Gallon; B. umgerechnet g in 10 l.

	$Na_2C_2O_5$	$K_2C_2O_5$	CaC_2O_5	MgC_2O_5	FeC_2O_5
A.	3,0072	3,6162	2,8861	2,5662	0,1052
B.	0,4296	0,5166	0,4123	0,3666	0,0150

	Na_2SO_4	KCl	NaCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$CaFl_2$
A.	71,2899	1,9320	306,0372	148,0570	71,5281	0,0504
B.	10,1843	0,2760	43,7196	21,1510	10,2183	0,0072

(1) Vgl. JB. f. 1868, 1040. — (2) Chem. News **35**, 140. — (3) Briefliche Mittheilung.

	$MgBr_2$	MgJ_2	Al_2O_3	SiO_2	Summe	Spec. Gew.
A.	0,1820	0,0483	0,3927	1,0577	612,7562	1,0057
B.	0,0260	0,0069	0,0561	0,1511	87,5366	—

C. P. Williams (1) analysirte das Grubenwasser einer *Bleigrube* in *Jasper County* im südwestlichen Missouri. Von Mineralien kommen Bleiglanz (2), Zinkblende, Kalkspath, Dolomit, Eisenkies, Bitumen, als secundäre Gebilde Kieselzink, Zinkspath, Weifsbleierz, Brauneisen, seltener Zinkblüthe und Pyromorphit vor. Der Wasserschacht ist 85 Fufs (26 m) tief und entwässert ein Territorium von beinahe einer halben Meile (800 m) Halbmesser. Die zwei untersuchten Proben wurden an zwei auf einander folgenden Tagen entnommen.

A. Grains in der Gallone zu 231 Kubikzoll. — B. g in 10 l.

	NaCl	Na_2SO_4	K_2SO_4	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$BaSO_4$	$ZnSO_4$
1. A.	0,16032	0,49009	0,31879	27,98303	2,74152	0,08164	13,14142
B.	0,02749	0,08406	0,05468	4,79983	0,47024	0,01400	2,25582
2. A.	0,18094	0,48331	0,33772	28,31665	2,28635	0,07115	13,08099
B.	0,03103	0,08290	0,05795	4,85706	0,38359	0,01220	2,24377

	$CuSO_4$	$Al_2S_3O_{12}$	$CaCO_3$	$FeCO_3$	As_2O_3	Sb_2O_3	SiO_2	X[1]
1. A.	0,01711	0,58649	4,58545	2,29817	0,11887	0,12232	0,81645	4,14058
B.	0,00293	0,15986	0,78653	0,39420	0,02039	0,02098	0,14004	0,70922
2. A.	0,01171	0,69906	4,48954	2,73376	0,15193	0,13022	0,64033	3,63904
B.	0,00201	0,11991	0,77075	0,46891	0,02596	0,02234	0,10982	0,62419.

Aufserdem Spuren von $MnCO_3$. — Summe 1. A. = 57,60315, B. = 9,88047; 2. A. = 57,20170, B. = 9,81161.

[1]) Organische Substanzen.

Auffallend ist das Fehlen des Bleis in den Proben. Der Kupfer- und Antimongehalt entstammt dem Bleiglanz, wie dessen oben (3) reproducirte Analysen beweisen.

O. Loew (4) giebt in einer Beschreibung des westlich der Rocky Mountains gelegenen Gebiets der Vereinigten Staaten eine Zusammenstellung der dortigen Mineralquellen.

(1) Am. Chemist 7, 246. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1268. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1268. — (4) Separatabdruck aus Zeitschr. der Gesellschaft für Erdkunde.

L. Dressel (1) publicirt Studien über die Mineralquellen von *Ecuador*. Das uns allein zugängliche Excerpt reproducirt keine Analysen.

Meteoriten.

G. Tschermak (2) veröffentlicht einen Nachtrag (3) zu dem Kataloge der Meteoriten der *Wiener* Sammlung. Hiernach sind jetzt 308 Localitäten mit Steinen im Gesammtgewichte von 1025 kg vertreten.

G. Niefsl (4) liefert Beiträge zur *kosmischen Theorie der Meteoriten*, indem Er nachweist, dafs sich die Bahnen zweier am 10. April 1874 und 9. April 1876 beobachteten Feuerkugeln so weit identificiren lassen, dafs man *„die Zusammengehörigkeit dieser beiden Meteoriten zu einem gröfseren . . . . . Meteorstrom als erwiesen betrachten kann“*.

Daubrée (5) stellte eine Reihe von *Experimenten* an, welche zur Erklärung der Vorgänge beim Eintreten der Meteoriten in unsere Atmosphäre dienen sollen. Stahlblättchen wurden in geschlossenen Kammern der Einwirkung explodirenden Pulvers ausgesetzt, wobei ein Druck von 1000 bis 1500 Atmosphären, eine Temperatur von mehr als 2000° eintrat, während sich das ganze Experiment in weniger denn $^1/_{50}$ einer Secunde abspielte. Bei Anwendung von 12 g Pulver wurde das 23 qcm grofse Stahlblättchen (3,479 g schwer) vollkommen geschmolzen, zu einer schaumigen Masse aufgetrieben und um $^1/_5$ seines Gewichts reducirt. Sowohl im noch zusammenhängenden Stahl als auch in Form eines feinen, den Recipienten überziehenden Staubes wurde Einfach-Schwefeleisen nachgewiesen. Das Ansehen des Stahles nach dem Experimente wird mit dem des

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 815. — (2) Min. Mitth. 1877, 309; Jahrb. Min. 1878, 79. — (3) Vgl. JB. f. 1872, 1190. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 75, 783. — (5) Compt. rend. 84, 413.

Pallas- und Atacamaeisens verglichen. Bei Anwendung von weniger Pulver (10 und 8 g) wird das Stahlblättchen nur theilweise geschmolzen, verliert aber noch einen bedeutenden Bruchtheil seines Gewichts durch Bildung fein vertheilten Schwefeleisens. Bei einer andern Serie von Experimenten wurde den in einem hohlen Stahlcylinder, der in eine konische Spitze auslief, explodirenden Gasen ein enger Ausweg gestattet. Das Resultat war eine starke Zertrümmerung des Stahlcylinders und eine bedeutende Ausstofsung metallischen Staubes. Es wird auf die Analogie aufmerksam gemacht, welche das Ausströmen hochgespannten Wasserdampfes durch enge Spalten darbieten mufs und namentlich auf die Möglichkeit des Heraufreifsens mineralischen Materials bei solchen Explosionen. — Eine zweite Abhandlung (1) beschäftigt sich mit der Anwendung der im Vorigen geschilderten Experimente auf die Zustände der Meteoriten. Zunächst wird constatirt, dafs die Alveolen („Fingereindrücke"), welche die Meteoriten zeigen, vollkommen mit dem Aussehen des geschmolzenen Stahls übereinstimmen. Ferner wird die Wolkenbildung, deren Mitauftreten an einer Reihe von gut beobachteten Fällen constatirt wird, auf den bei der Explosion vom Meteoriten losgerissenen Staub zurückgeführt. Der kosmische Staub endlich ist nach Daubrée ebenfalls solcher Explosionsstaub, wobei aber daran erinnert wird, dafs gewisse Meteoriten (Orgueil) bei Berührung mit Wasser zu Staub zerfallen. Bei diesen könnte ein Durchschneiden einer Wolkenschicht ein gleiches Phänomen hervorbringen. Gelegentlich dieser Besprechung wird die Nomenclatur vervollständigt und Meteoritenerscheinungen, deren zugehörige Steine entdeckt werden, *bolides phanérolithes,* die übrigen *bolides adélolithes* genannt. — Bei einer späteren (2) Reihe von Experimenten kam kein Pulver, sondern Dynamit zur Verwendung, besonders um die Zeit der Einwirkung herabzusetzen. Die letztere wird nämlich bei Dynamit auf nur $^1/_{50000}$ Secunde geschätzt, der Druck zu 30000 Atmosphären, die

(1) Compt. rend. 84, 526. — (2) Compt. rend. 85, 115, 253 u. 314.

Temperatur zu 2000°. Als Objecte dienen Stahlprismen mit einem Querschnitt von 85 qmm, auf deren eine Fläche die Dynamitpatronen im Gewichte von 2 bis 5 kg aufgesetzt wurden. Die Explosion spielte sich in einer 2 m tiefen Grube ab, deren Thonwände die Zerschmetterungsstücke aufnahmen. In dem Zerreifsen der Stahlcylinder (im Allgemeinen senkrecht zur Angriffsfläche) ist eine Analogie mit denjenigen Meteoriten zu finden, welche gleichzeitig mehrere Steine liefern und deren Trennung demnach keine ursprüngliche, schon im Kosmos vorhandene ist, sondern erst in der Erdatmosphäre erfolgt und zwar auch hier vermuthlich erst kurz vor dem Niederfallen, da wenn man die Intensität der Einwirkung comprimirter Gase einerseits und die verhältnifsmäfsig wenig angegriffene Oberfläche der Meteoritenfragmente andererseits vergleicht, diese Einwirkung nur eine minimale Zeit angedauert haben kann. Ferner brachten die Dynamitexplosionen auf dem Stahl Eindrücke hervor, die noch besser als die vom Pulver herrührenden mit denen der Meteoriten übereinstimmen. Namentlich wurden auch solche mit vorspringenden Rändern erzeugt, wie sie an Meteoriten theils allein, theils mit den einfachen combinirt vorkommen. Da aber bei den Experimenten nur auf der der Explosion direct ausgesetzten Fläche Eindrücke entstanden, so ist das häufig beobachtete Auftreten derselben auf *allen* Flächen der Meteoriten eine Folge der Rotation der niederfallenden Massen. Daubrée schlägt für die Eindrücke den Namen *Piezoglypten* vor. Längs der Angriffsfläche entstand im Stahl durch die Explosion eine schmale, durch andere Nüancirung ausgezeichnete Kante : eine ganz ähnliche Erscheinung zeigen einige Meteoreisen. Ferner wurden durch die Explosion Theilchen des Thones und des Sandes der Wandungen tief in Risse des Stahles hineingeprefst. Daubrée vergleicht hiermit die *schwarzen Linien*, welche von der Schmelzrinde vieler Meteoriten tief in das Innere hineinreichen. Es würden demnach eine Reihe an den Meteoriten zu beobachtenden Erscheinungen und nicht nur ihre Erhitzung und ihr Leuchten ungezwungen auf die Einwirkung stark comprimirter Gase, das ist der durch den raschen Flug vor dem

Meteoriten zusammengepreſsten Luft, zu beziehen sein, so namentlich die Explosion und Zerprengung in mehrere Fragmente.

G. Govi (1) discutirt die *Formeln zur Berechnung der Wärme*, welche die die Atmosphäre durchschneidenden Meteoriten entwickeln.

O. Buchner und G. Tschermak (2) beschreiben Meteoriten, welche am 17. Mai 1877 bei *Hungen*, Provinz Oberhessen, vor einem Augenzeugen niederfielen. Gefunden wurden zwei Steine im Gewichte von 86 und 26 g. Der kleinere läſst eine stark gewölbte Brustseite und eine flachere Rückenseite, auf der letzteren einen Harnisch erkennen. Die Rinde ist auffallend dick. Ein Dünnschliff zeigt neben Eisen, Magnetkies und Chromeisen (Picotit ?) eine mitunter oolithische Masse, in welcher sich dreierlei Mineralien, von Tschermak als Olivin, Bronzit (bisweilen radialstängelig und dann die meisten der nicht häufigen Kugeln bildend) und diallagartiger Augit gedeutet, unterscheiden lassen.

Nach Daubrée (3) fiel am Mittag des 16. Augusts 1875 bei *La Calle*, Provinz Constantine, Algerien, in einer Feid-Chair, Stamm der Beni-Amar, genannten Gegend ein Meteorit, der unmittelbar nach seinem Falle von einem Eingeborenen aufgehoben wurde, später zwar zertheilt, aber doch fast vollständig in Daubrée's Hände gelangte. Während zweier Stunden vor dem Falle will man ununterbrochenen Donner beobachtet haben, direct vor dem Niederfallen einen heftigen Schlag, eine der Erde sich nähernde Rauchwolke mit leuchtendem Kerne. Der Stein selbst sprang noch einmal durch Rückschlag etwa 30 m weiter und schlug ein Loch in die Erde. Der gegen 380 g schwere Stein zeigt eine matt schwarze Schmelzrinde, auf der einige Nähte den Sinn erkennen lassen, in welchem die

(1) Compt. rend. **85**, 451. — (2) Min. Mitth. 1877, 313 u. 315; Jahrb. Min. 1878, 411; Zeitschr. Kryst. **2**, 630. — (3) Compt. rend. **84**, 70; Zeitschr. Kryst. **1**, 91.

ehemals flüssige Rinde geflossen ist. Das Innere besteht aus einer hellgrauen Steinmasse von theils oolithischer, theils breccienartiger Structur, letztere an der verschiedenen Färbung der Fragmente erkennbar. In der Silicatmasse, die aus Enstatit und Olivin zu bestehen scheint, liegen sehr kleine Körner von Nickeleisen und Troïlit. Seit zwölf Jahren ist diefs der dritte Fall, der in Algier den Stein sogleich nach dem Niederfallen auffinden liefs.

J. L. Smith (1) und C. U. Shepard (2) besprechen Meteorsteinfälle in Nordamerika, die in auffallend kurzen Intervallen einander folgten (3).

1. Am 21. December 1876, um 8 Uhr 45 Minuten Abends, wurde auf einer Strecke von 1300 km ostwestlicher Richtung in den Staaten Kansas, Missouri, Illinois, Indiana und Ohio eine Feuerkugel beobachtet, die durch Explosion einen ganzen Schwarm kleinerer Meteore lieferte : die Angaben schwanken zwischen 20 und 100. Gefunden wurde nur ein Stein, gegen 400 g schwer, auf Schnee aufliegend, bei *Rochester*, Fulton County, Indiana. Der Stein ist sehr leicht zerbrechlich und von ausgezeichnet onlitischer Structur, indem aschgraue Kügelchen in der Gröfse von Hirse- bis Pfefferkörnern in weifser Grundmasse liegen; beide, Grundmasse und Körner, sind nach Smith identisch. Shepard vergleicht den Stein mit dem von Pegu, Indien. Smith's Analyse ist unten gegeben.

2. Am 3. Januar 1877 gegen Sonnenaufgang fiel ein Stein 8 km von *Warrenton*, Missouri, entfernt, ohne Detonations- und Lichterscheinung. Er war etwas in den Boden eingesunken, dessen Schneebedeckung er geschmolzen hatte. Das Gewicht wird von den ersten Beobachtern zu 50 kg angegeben, doch sind nur Fragmente von zusammen etwa 10 kg aufgehoben worden. Wie der von Rochester ist der Stein leicht zersprengbar, auch von oolithischer Structur, im einzelnen aber doch wesentlich von ihm verschieden. Die dunkel aschgraue Masse ist mit der dicksten ($1^1/_2$ bis $3^1/_2$ mm) Schmelzrinde bedeckt, welche Smith bisher beobachtete, im Uebrigen dem Stein von Ornans äufserst ähnlich (4). Die unten reproducirte Analyse rührt von Smith her.

3. Ein dritter Fall ereignete sich am 23. Januar 1877, Nachmittags 4 Uhr, 14 km nördlich von *Cynthiana*, Harrison County, Kentucky (5). Der 6 kg

(1) Compt. rend. 84, 398; 85, 678; Sill. Am. J. [3] 14, 219; Jahrb. Min. 1877, 735 und 1878, 78; Zeitschr. Kryst. 2, 110. — (2) Sill. Am. J. [3] 13, 166 und 207. — (3) Daubrée stellt in Seinen Anmerkungen zu Smith's Arbeit ähnliche Fälle zusammen, Compt. rend. 85, 681. — (4) Daubrée bestätigt dieses, Compt. rend. 85, 681. — (5) Smith macht darauf aufmerk-

schwere Stein, der dem von Parnallee sehr ähnlich ist, war gegen 30 cm tief in den Boden eingeschlagen und wurde ebenfalls von Smith analysirt.

a. in Salzsäure löslich, b. unlöslich :

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	Summe	X[1])
1. a.	34,55	Spur	—	27,75	36,38	Spur	0,46	99,14	47,80
b.	57,81	0,23	0,10	11,04	24,97	5,31	0,84	100,30	52,20
2. a.	33,02	0,12	—	37,57	28,41	Spur	0,07	101,04[2])	80,40
b.	56,90	0,20	0,33	10,20	22,41	7,62	1,00	98,66	19,60
3. a.	33,65	0,11	—	30,83	34,61	Spur	—	99,20	56,50
b.	57,60	0,43	0,38	11,42	23,97	5,70	1,24	100,74	43,50.

1) Procentlicher Antheil an der Gesammtmenge der Silicate. — 2) Einschliefslich 1,34 Proc. Nickeloxyd und 0,31 Proc. Kobaltoxyd.

Das Nickeleisen der drei Meteoriten ergab :

	Fe	Ni	Co	P	Cu	Summe
1.	94,49	4,12	0,51	Spur	Spur	99,12
2.	88,51	10,21	0,60	—	—	99,32
3.	90,64	8,35	0,78	—	—	99,72.

Aus diesen Daten berechnet Smith die mineralischen Bestandtheile, wie folgt :

	1.	2.	3.
Bronzit und augitische Mineralien	46,00	18,00	30,00
Olivin	41,00	76,00	50,00
Nickeleisen	10,00 (1)	2,00	6,00
Troilit	3,00	3,50	5,50
Chromeisen	0,15	0,50	0,52.

Spec. Gew. 1. = 3,55 (nach Shepard = 3,65); 2. = 3,47; 3. = 3,41.

Smith macht darauf aufmerksam, dafs von den 12 Meteorsteinfällen, die sich in den letzten achtzehn Jahren in den Vereinigten Staaten ereigneten, acht, und zwar diejenigen, welche die gröfsten Massen lieferten (Totalgewicht 1060,40 kg), auf ein verhältnifsmäfsig kleines Territorium beschränkt waren, nämlich zwischen den Längen 81°30′ und 98°10′ und den Breiten 38°20′ und

sam, dafs einige Kataloge einen von Ihm früher beschriebenen Meteoriten von Harrison County, *Indiana* (vgl. JB. f. 1859, 858), als in Harrison County, *Kentucky*, gefallen aufführen. — (1) Shepard spricht von nur 1 Proc.

43°30′. — J. L. Smith (1) untersuchte ferner folgende amerikanische Meteoriten :

1. *Waconda*, Kansas (2). Obgleich die Fallzeit unbekannt, so läfst sich doch aus der Beschaffenheit des Steins schliefsen, dafs derselbe nicht lange gelegen hat. Er besteht aus 90,81 Proc. Silicaten, von denen 69,00 Proc. (1 a.) in Königswasser löslich, 41,00 Proc. (1 b.) unlöslich (Summe = 110 *F. N.*) sind, aus 5,34 Proc. Nickeleisen (1 d.) und 3,85 Proc. Troilit. Zwei der componirenden Mineralien liefsen sich getrennt untersuchen; das eine ergab die Werthe unter (1 c.); Analyse und Zersetzbarkeit durch Salzsäure weisen auf einen eisenreichen Olivin hin; das andere, eine weifse Masse, konnte blofs qualitativ untersucht werden, schien nur aus kiesels. Magnesium zu bestehen und war in Salzsäure ebenfalls vollständig löslich. Spec. Gew. = 3,4 bis 3,6.

2. Meteoreisen von *Butler*, Bates County, Missouri, etwa 40 kg schwer, äufserlich stark verrostet, im Innern Partien von Troilit. Angeschliffen und geätzt traten die Widmanstätten'schen Figuren sehr schön hervor. Spec. Gew. = 7,72, des Troilits = 4,78.

3. Meteoreisen von Smith's Berge, 3 km nördlich von Madison, *Rockingham County*, Nordcarolina (3). Das 5 kg schwere Stück wurde auf einem seit etwa 20 Jahren brach liegenden Felde gefunden, weshalb vermuthlich auch seine Fallzeit nicht weiter zurück liegt. Beim Anätzen zeigen sich sowohl die Widmanstätten'schen als die Lapham'schen (4) Figuren. Schreibersitblättchen durchziehen das Eisen nach mehreren Richtungen und an einzelnen Stellen wurde festes Eisenchlorür gefunden. Spec. Gew. = 7,78. Der Analyse von Smith (3 a.) ist eine ältere (3 b.), von F. A. Genth herrührende beigefügt.

	SiO_2	Al_2O_3	Mn	FeO	MgO	CaO	Na_2O
1 a.	34,52	0,48	0,61	30,01	32,50	—	0,89 [1])
b.	54,02	2,30	0,36	18,10	23,45	Spur	1,58
c.	41,10	0,80	0,82	27,20	28,31	—	1,35

[1]) Mit Spuren von Kali und Lithion.

	Fe	Ni	Co	Cu	P
1 d.	86,18	12,02	0,91	0,04	n. best.
2.	89,12	10,02	0,26	0,01	0,03
3 a.	90,88	8,02	0,50	0,03	0,03
b.	90,41	8,74 (Ni + Co)		0,11	0,74 [1])

[1]) In Salzsäure unlösliche Phosphorverbindung aus 0,27 Fe, 0,33 Ni und Co und 0,14 P bestehend.

Daubrée (5) bespricht das Eisen von *Ovifak* (6). In

(1) Sill. Am. J. [3] **13**, 211. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 1318. — (3) Vgl. JB. f. 1873, 1249; f. 1874, 1341. — (4) Vgl. JB. f. 1869, 1303. — (5) Compt. rend. **84**, 66; Zeitschr. Kryst. **1**, 89. — (6) Vgl. JB. f. 1876, 1318; f. 1874, 1346; f. 1873, 1252; f. 1871, 1240.

einem Teige von metallischem Glanze liegen steinige Massen. So sehr die glänzenden Partien an metallisches Eisen erinnern, so kann ein solches wenigstens nicht allein vorliegen, denn die nähere Untersuchung lehrt, dafs die Masse nicht homogen, dafs sie spröde und zu einem grauen matten Pulver zerreiblich ist. Diefs Resultat stimmt zudem mit der Analyse, welche neben Eisen Kohleneisen, Kohlenstoff und Eisenoxyd nachwies. — Die steinigen Theile sind von zweierlei Typus : die einen eckige Fragmente, zerbrochen und wie durch den metallreichen Teig von einander getrennt. Ihre Gröfse schwankt zwischen wenigen mm und 8 cm, selbst darüber. Die anderen sind viel kleiner, nicht über 1 mm, liegen sehr nahe an einander und lassen den Teig scheckig erscheinen. Die steinigen Theile sind nicht von einerlei Zusammensetzung; oft erinnern sie an Dolerit und zeigen unter dem Mikroskope einzelne metallische Körner, eine schwarze undurchsichtige Masse und ein ungefärbtes durchscheinendes Mineral, das Descloizeaux als Anorthit bestimmte, der ja auch in den begleitenden Gesteinen eine grofse Rolle spielt. „Kurz, die Gesammtmasse bietet den Anblick eines von seinen schlackigen Theilen nur unvollkommen gereinigten Luppeneisens". Das Auftreten der steinigen Partien, zusammengehalten mit den analytischen Resultaten, die in sehr hoher Temperatur sich gegenseitig zersetzende Substanzen (Kohle und Eisenoxyd) nachwiesen, beweist, dafs der Schmelzpunkt der ganzen Masse nicht erreicht wurde (1). Daubrée erinnert daran, dafs nicht alle Ovifakmeteoriten demselben Typus angehören. Während der untersuchte den „Syssidères" zuzuzählen und dem von Deesa ähnlich ist, gehören andere Proben zu den „Holosidères" und „Sporadosidères". Sämmtliche zeigen aber nur Analogien, keine vollkommene Uebereinstimmung mit schon früher bekannten Meteoriten. — An der Luft gelegen schwitzt die Probe nach einigen Tagen Tropfen aus, die aus $FeCl_2$ bestehen, das sich allmählich mit Fe_2Cl_6 anreichert. Entfernt man die Tropfen, so bilden

(1) Vgl. jedoch die Bemerkung Daubrée's am Schlusse des Referats.

sich in weniger denn 24 Stunden neue, bis sich die Ausschwitzungen in einigen Wochen erschöpft haben. Es unterliegt keinem Zweifel, dafs das $FeCl_2$ unsichtbar im Meteoriten vertheilt liegt und sich durch seine Zerfliefslichkeit verräth. Die Vertheilung ist eine ungleichmäfsige, denn auf der etwa 800 qcm grofsen Fläche bildeten sich nur an gegen 50 Punkten Tropfen, alle auf den steinigen Theilen gelegen. Unter Beiziehung der Beobachtung eines festen Eisenchlorürs durch J. L. Smith im Meteoreisen von Tazewell schlägt Daubrée den Namen *Lawrencit* vor, bezeichnet aber selbst den Namen *Stagmat* (*σταγμα*, Tropfen, deshalb nach sonstigem Brauche wohl richtiger : *Stagmatit* (*F. N.*) als charakteristischer. — Die Frage nach der meteorischen oder tellurischen Natur der betreffenden Massen nennt Daubrée eine noch offene und findet in der Schwierigkeit der Entscheidung schon einen Hinweis, wie ähnlich die innersten tellurischen Gesteine den meteorischen sein müssen. — Beigefügt ist die von Terreil ausgeführte Analyse eines Schmelzproducts des Olivins aus der Basaltlava von Langeac, Dép. Haute-Loire, unter besonderer Betonung des hohen Gehalts an Nickel in diesem Eisen.

Fe	Mn	Cr	Ni	Cu	C [1])	C [2])	Si	Summe	Spec. Gew.
89,96	0,66	1,60	1,16	0,11	1,78	2,61	2,30	100,18	6,955 bei 23°.

[1]) Gebunden. — [2]) Frei.

Spuren von Co und S.

Bei Gelegenheit der Besprechung des Eisens von Santa Catharina vergleicht Daubrée den Gehalt beider Eisenmassen an Eisenoxyden und hebt die Schwierigkeit der Coexistenz von Eisenoxyd und Kohlenstoff, welcher bei der erhöhten Temperatur desoxydirend hätte einwirken sollen, durch die Annahme, dafs die Oxydation später, im Momente der Explosion eingetreten sei, wofür Seine Experimente (1) Anhaltspunkte gewähren.

Boussingault (2), A. Damour (3), Daubrée (4), Guignet (5) und Lunay (6) geben nähere Nachrichten über

(1) Vgl. diesen JB. S. 1390. — (2) Compt. rend. **84**, 481. — (3) Compt. rend. **84**, 478; Ann. chim. phys. [5] **11**, 184; Zeitschr. Kryst. **1**, 407. — (4) Compt. rend. **84**, 482; Zeitschr. Kryst. **1**, 407; Compt. rend. **84**, 1508; **85**, 1255. — (5) Compt. rend. **84**, 1507. — (6) Compt. rend. **85**, 84.

das Eisen von *Santa Catharina*, Brasilien (1). Hieraus geht hervor, dafs das Eisen im Gegensatze zu den früheren Annahmen eines tellurischen Eisens *meteorischen* Ursprungs ist. An vierzehn ungefähr nordsüdlich orientirten Stellen fanden sich Blöcke von 2250 kg, 1500 kg, 450 kg, herunter bis zu 300 kg, ganz oberflächlich oder nur wenig durch das Verwitterungsproduct (einen eisenschüssigen Thon oder Gerölle) des Bodens, der aus Granit besteht, bedeckt. Die Gesammtmasse, von Lunay auf 7000, von Guignet auf 25000 kg geschätzt, wurde zu technischen Zwecken exportirt und das ganze Vorkommen ist bereits erschöpft. Der genauere Fundort ist der Südabhang des Berges Morro do Rocio in der Comarca de Nossa Senhora da Graça, 3 km von der Stadt Rio San Francisco do Sul, Provinz Santa Catharina; der Entdecker heifst Manoel Gonçalves da Roza. Die genaueste mineralogische Beschreibung lieferte Daubrée. Das Eisen ist von ausgezeichneter Breccienstructur, die einzelnen Stücke, oft von drei unter einander senkrechten Flächen begrenzt, sind durch Magnetkiesadern (von mikroskopisch kleinem Durchmesser bis zu 20 mm breit) verkittet. Eisen und Magnetkies werden von offenbar später gebildeten Magneteisenschnüren durchsetzt, wie auch Magneteisen das Eisen einhüllt. Daubrée erinnert an Seine Experimente (2) hinsichtlich der Einpressung von umgebendem Material in schmale Spalten als Folge der Explosion hoch gespannter Gase, welche zugleich die oxydirenden Wirkungen ausgeübt haben. Im Magnetkies lassen sich graphitische Partien unterscheiden; ein Umstand, der Daubrée zu Experimenten veranlafst, welche Ihm einen mit Kohlenstoff gemengten Magnetkies ergaben, wenn Er Schwefelkohlenstoff über rothglühendes Eisen leitete. — Ein aus mehreren Kilogrammen des Meteoreisens gewonnener Rückstand besteht aus Nickelphosphoreisen (nach Lunay in der Menge von 0,65 Proc. dem Eisen beigemengt), an welchem Daubrée undeutliche Krystalle, wie es schien vierseitige Prismen, achtflächig zugespitzt, beobachtete.

(1) Vgl. JB. f. 1876, 1319. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1390.

Den Gehalt des Eisens an Nickel bestimmte Lunay zu 34,6 Proc. auf 64 Proc. Eisen. Eine ganauere, von A. Damour ausgeführte Analyse ergab :

Fe	Ni	Co	S	P	C	Si	Summe
63,69	33,97	1,48	0,16	0,05	0,20	0,01	99,56.

Das specifische Gewicht bestimmte Derselbe an drei Proben zu 7,825, 7,836 und 7,747, während Lunay 7,52 bis 7,775 fand. In den später nach Europa gebrachten Stücken war der Gehalt an Nickel viel unbedeutender. Boussingault erklärt aus dem hohen Nickelgehalt die grofse Widerstandsfähigkeit des Eisens, das selbst in Form von Spänen und befeuchtet nicht rostet. Er fügt bei, dafs eine künstliche Legirung von 62 Proc. Stahl mit 38 Proc. Nickel ebenfalls nicht oxydire, während Meteoreisen mit geringerem Gehalte an Nickel (5 bis 7 Proc.) ebenso wie künstliche Legirungen (bis 15 Proc. Nickel) der Oxydation unterliegen. Lunay dagegen ist geneigt, im Phosphor die Ursache des Nichtrostens anzunehmen, da auch die an Nickel ärmeren Varietäten des brasilianischen Eisens das gleiche Verhalten zeigen. — Umgeben sind die Eisenstücke von Zersetzungsproducten : Brauneisen und einer grünen erdigen Masse, wesentlich aus wasserhaltigem kohlens. Nickel bestehend und mit Glimmer, zersetztem Feldspathe und Quarz gemengt, letztere Mineralien offenbar dem Granite des Untergrundes entstammt. In drei Proben der grünen Erde fand Lunay 56, 38 und 50,8 Proc. Eisen auf 15,7, 10,8 und 7,8 Proc. Nickel. An sonstigen Oxydationsproducten wies Daubrée Vivianit und ein zweites gelbgrünes Eisenphosphat nach.

Autorenregister.

Sachregister.

Aeq.	bedeutet	Aequivalent.	Nachw.	bedeutet	Nachweisung.
Anal.	"	Analyse.	Prüf.	"	Prüfung.
Anw.	"	Anwendung.	Pseudom.	"	Pseudomorphose.
Atomw.	"	Atomwärme.	Scheid.	"	Scheidung.
Best.	"	Bestimmung.	Schmelzp.	"	Schmelzpunkt.
Bestandth.	"	Bestandtheil.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Bild.	"	Bildung.	Spannkr.	"	Spannkraft.
chem.	"	chemisch.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Const.	"	Constitution.	sp. V.	"	specifisches Volum.
Dampfd.	"	Dampfdichte.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Darst.	"	Darstellung.	therm.	"	thermisch.
Eig.	"	Eigenschaften.	Umwandl.	"	Umwandlung.
Einw.	"	Einwirkung.	Untersch.	"	Unterscheidung.
Erf.	"	Erfindung.	Unters.	"	Untersuchung.
Erk.	"	Erkennung.	Verb.	"	Verbindung.
Erstp.	"	Erstarrungspunkt.	Verh.	"	Verhalten.
Gewg.	"	Gewinnung.	volumetr.	"	volumetrisch.
Krystallf.	"	Krystallform.	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Wirk.	"	Wirkung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.	Zus.	"	Zusammensetzung.

Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders, die Haloïdverbindungen organischer Radicale bei letzteren.

Bei den Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro-, Amidosubstitutionsproducten siehe auch Mono- oder Di- oder Tri- u. s. w. -chlor-, -brom- u. s. w. substitutionsproducte. Statt Orthochlor-, Metachlor-, Parachlor- u. s. w. derivate siehe Mono-, Di- u. s. w. derivate (Ortho-, Meta- und Paraderivate sind durch die kleinen vorgesetzten resp. Buchstaben (o-), (m-), (p-) angedeutet. In der Reihenfolge der Substitutionsproducte ist chlor- vor brom-, brom- vor jod-, jod- vor nitro-, nitro- vor amido- gestellt, so dafs z. B. zu suchen ist : Dinitrochlorbenzol bei Monochlordinitrobenzol; Nitrometabromnitrobenzol bei Monobromdinitrobenzol u. s. w.

Druck von Wilhelm Keller in Gieſsen.

